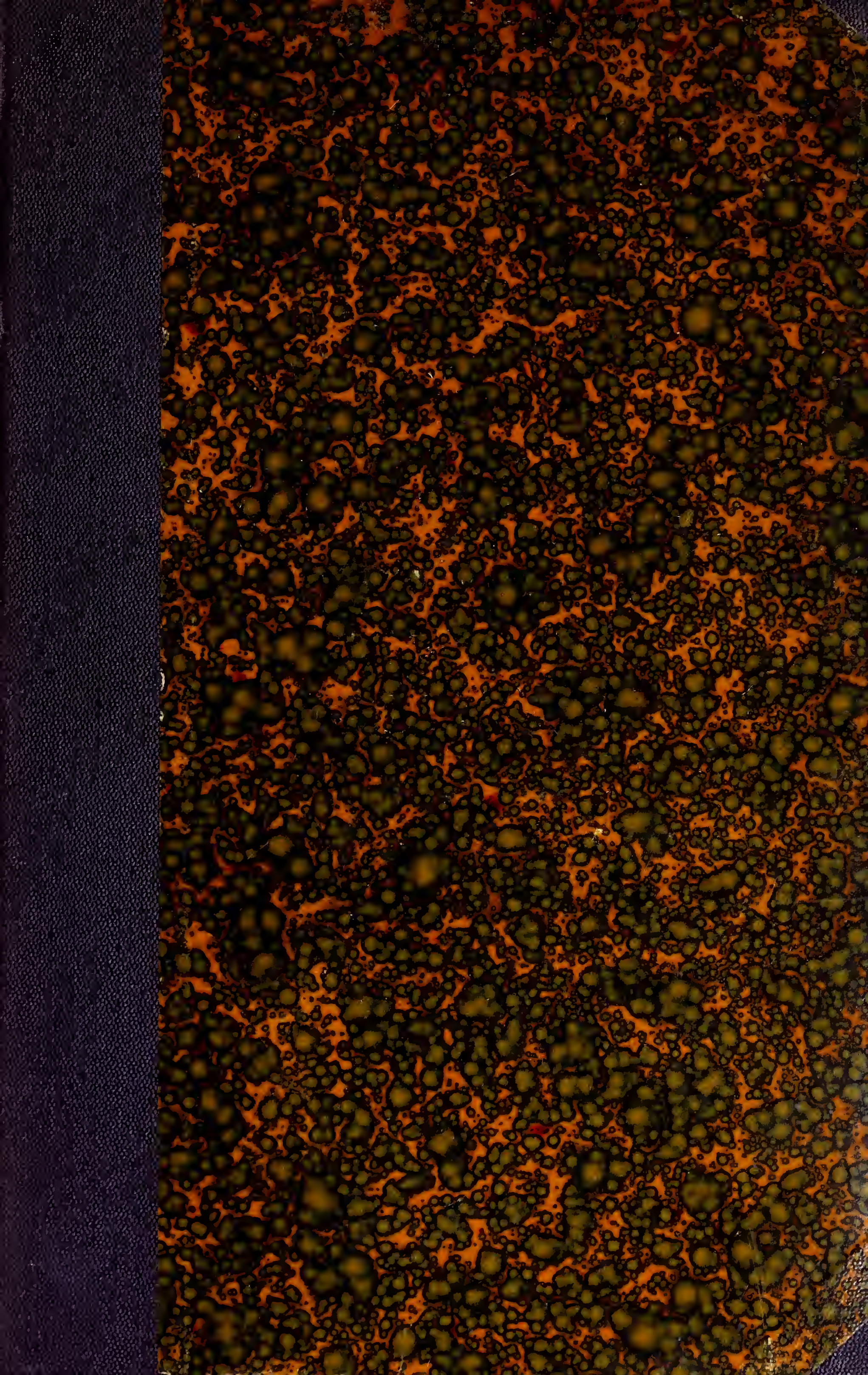






RESEARCH LIBRARY
THE GETTY RESEARCH INSTITUTE

JOHN MOORE ANDREAS COLOR CHEMISTRY LIBRARY FOUNDATION



Epotean 456
156
102
12 50



Encyklopädie

der

Photographie.

Heft 58.



Photographische Probleme   

von

Dr. Lüppo-Cramer.

Mit 25 Mikrophotogrammen.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1907.


Digitized by the Internet Archive
in 2016

https://archive.org/details/photographischep00lupp

Vorwort.

In meinem Zyklus „Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge“ (Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Trockenplattenfabrik Dr. C. Schleußner, A.-G. in Frankfurt a. M.) habe ich in den Jahrgängen 1902 bis 1907 der „Photographischen Korrespondenz“ wie auch in anderen Zeitschriften reiches Versuchsmaterial beigebracht, welches sich an meine auch in dieser „Encyklopädie der Photographie“ erschienenen „Wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie“ anschloß.

Die vorliegende Sammlung enthält die wichtigsten jener Arbeiten unter Weglassung des Nebensächlichen und damit in übersichtlicherer Form als es die nach und nach erscheinenden Original-Publikationen möglich machten.

Man wird erkennen, daß in einigen wichtigen Fragen der wissenschaftlichen Photographie zwar etwas Klärung erreicht ist, daß wenigstens mit allerhand falschen Anschauungen und Theorien aufge-

räumt wurde, daß aber die behandelten Fragen in der Hauptsache noch Probleme bleiben.

> Das Wenige verschwindet leicht dem Blick
> Der vorwärts sieht, wie viel noch übrig bleibt.
>
> (Goethe.)

Frankfurt a. M., im Juni 1907.

Der Verfasser.

Inhalt.



I.

Zur Theorie der Reifung.

Die Reifung der verschiedenen in der Photographie verwendeten Halogensilberemulsionen stellt einen recht komplizierten Prozeß dar, dessen theoretisches Verständnis erst zum Teil mit einiger Sicherheit erreicht ist. Verhältnismäßig einfach stellt sich der Reifungsprozeß in seinen ersten Stadien dar, dem wir uns daher zuerst zuwenden wollen. In den Auskopierschichten sowie in den für das Lippmannsche Farbenverfahren verwendeten Platten haben wir Halogensilber in kolloidaler Form vor uns. Eingebettet in einem andern kolloidalen Medium wie Gelatine, Kollodium etc. bieten derartige Schichten die so charakteristischen Erscheinungen von Kolloiden und „Schutzkolloiden", die erst in den letzten Jahren, besonders durch die Forschungen von Lottermoser, Zsigmondy[1] und anderen, unserem Verständnisse nähergerückt sind.

Die kolloidalen Pseudolösungen stellen nach den neueren Untersuchungen eine Art Zwischenstufe dar

[1]) Zusammenfassende Werke auf diesem Gebiete: A. Lottermoser: „Über anorganische Kolloide", Stuttgart 1901; Arthur Müller: „Die Theorie der Kolloide", Leipzig und Wien 1903; R. Zsigmondy: „Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905; Bredig: „Anorganische Fermente", Leipzig 1901.

zwischen feinen Suspensionen und wirklichen Lösungen, sie sind Körper von außerordentlich hohem Molekulargewicht, welche in ihren Lösungen einen kaum merkbaren osmotischen Druck ausüben und eben deswegen auch so gut wie kein Diffusionsvermögen besitzen. Diese ihre Eigenschaft, nicht zu diffundieren, ermöglicht es auch, die Kolloide von den Kristalloiden zu trennen, ein Vorgang, der bei der Kieselsäure und ähnlichen Körpern durch die grundlegenden Untersuchungen von Graham lange bekannt ist.

Schon Graham hat gefunden, daß jedes pseudogelöste Kolloid auch eine unlösliche Form besitzt, und er hat für diese beiden Formen die Bezeichnung Hydrosol und Hydrogel vorgeschlagen, um zu bezeichnen, daß der gelöste (sol) Körper durch Fällung mit Elektrolyten in den koagulierten (gel) Körper übergeht.

Von den kolloidalen Lösungen interessieren uns hier in erster Linie die kolloidalen Lösungen des Silbers, deren Kenntnis wir den klassischen Untersuchungen von Carey Lea aus dem Jahre 1889 verdanken. Lea hat durch mehrere Reduktionsmethoden das Silber in kolloidaler Form abgeschieden. Dasselbe tritt in sehr verschiedener Farbe auf, die zweifellos mit der Korngröße variiert. Als durchschnittliche Größe des Radius eines solchen suspendierten Silberteilchens gibt Thomson[1]) auf Grund optischer Betrachtungen $38 \cdot 10^{-7}$ cm an und Zsigmondy liefert in seinem zitierten Werke (Kap. XIV) reiches Material zur Kenntnis der Teilchengröße verschiedener Kolloide.

Von den Carey Leaschen Darstellungsmethoden des Silberhydrosols fesselt besonders die eine unsere

---

[1]) A. Müller, a. a. O., S. 24.

Aufmerksamkeit, weil sie durch Verwendung eines zweiten kolloidalen Mediums, des Dextrins, auf eine ganz allgemeine Eigenschaft der kolloidalen Körper hinweist, nämlich die der sogenannten „Schutzwirkung“ der Kolloide, welche in den photographischen Emulsionen eine große Rolle spielt. Diese Schutzwirkung, besonders der organischen Kolloide, der Gelatine, des Eiweißes, des Gummi arabicum usw. besteht darin, daß gemischten Kolloiden Eigenschaften zukommen, welche jedem einzelnen fehlen (vgl. Lottermoser, „Anorganische Kolloide“, S. 29 u. a.); besonders die organischen Kolloide schützen beispielsweise das Silberhydrosol gegen die Ausfällung durch die Elektrolyte. Bei der Leaschen Darstellung des Silberhydrosols wird in eine Lösung von 20 g Dextrin und 20 g Ätznatron in 1 l Wasser langsam 14 g Silbernitrat in wenig Wasser eingegeben; das zuerst ausfallende Silberoxyd wird sehr bald von dem Dextrin reduziert, welches selbst, respektive dessen Oxydationsprodukte, auf das Silberhydrosol eine Schutzwirkung ausüben. „Das Alkali würde das Silberhydrosol sofort gelatinieren, die Gegenwart des beständigen Kolloids verhindert aber diese Umwandlung.“ (Lottermoser, „Anorganische Kolloide“, S. 50.)

Versetzt man die Silberhydrosol-Dextrinmischung mit Mineralsäuren, Neutralsalzen, überhaupt beliebigen Elektrolyten, so tritt „Gelatinierung“ oder „Pektisierung“ ein. „Das ursprünglich kaffeebraune Sol nimmt nach und nach eine dunklere, braunviolette Färbung an, die plötzlich in ein tiefes Grün umschlägt, dann erst tritt Ausscheidung des Silbers ein.“ (Lottermoser, a. a. O., S. 47.) Hierbei treten die kleinen Teilchen nach und nach zu größeren Komplexen zusammen. Bezüglich der Theorie dieser Vorgänge sei auf die zitierte Literatur verwiesen.

Meine Versuche mit den kolloidalen Silberverbindungen wandten sich zuerst der Gelatine-Emulsion des Silbersols zu. Es wurde die Carey Leasche Dextrinreduktion mit gleichem Volumen 20 % Gelatinelösung vermischt, die Emulsion zum Erstarren auf Eis gegossen und die zerkleinerte Schicht mehrere Stunden lang in fließendem Wasser gewaschen, bis die alkalische Reaktion fast völlig verschwunden war. Das Dextrin, vielleicht auch seine Oxydationsprodukte, werden als kolloidale Körper, die wohl nicht aus der Gelatine hinausdiffundieren können, bei dieser Darstellungsmethode von Silbergelatine in dieser verbleiben, doch ist dieser Umstand für die vorliegenden Untersuchungen zunächst irrelevant. Mit der Silbergelatine wurden Glasplatten übergossen, die sich, wie nebenbei erwähnt sei, außerordentlich gut als Gelbscheiben für die verschiedenen photographischen Zwecke verwenden lassen. Wie nach Zsigmondy, a. a. O., sowohl im Goldhydrosol wie im Goldrubinglase das Gold sich im selben kolloidalen Zustande befindet, so haben auch die Silbersol-Gelatineplatten eine ganz ähnliche spektrale Absorption wie das Silber-Überfangglas, welches auch Silber im Glasfluß kolloidal enthält und dessen spektrale Absorption Eder und Valenta[1]) in ihrer Arbeit „Über die Absorption gefärbter Gläser" beschrieben haben.

Mit der Silbergelatine lassen sich nun die Reaktionen mit Elektrolyten am einfachsten anstellen, indem man schmale Streifchen aus den Platten schneidet, die man in Reagenzröhren mit den Lösungen behandeln kann. Während die Gegenwart des Dextrins in der Leaschen Reduktionsflüssigkeit zwar gegen

[1]) Eders Jahrbuch für 1895, S. 310.

die Überführung in das Gel durch die zur Reduktion erforderliche Natronlauge schützt, wird doch diese Lösung durch alle anderen Elektrolyte gefällt. Ganz anders die vermittels desselben kolloidalen Silbers hergestellten Gelatine-Emulsionsplatten. In diesen tritt die außerordentliche „Schutzwirkung“ der Gelatine ganz ausgesprochen zutage. Chlor- und Bromsalze, Sulfate, Schwefelsäure in beliebiger, bis zur stärksten Konzentration, wie auch Schwermetallsalze u. a., welche alle in geringen Mengen die ursprüngliche Dextrinlösung pektisieren, sind ohne Einfluß auf die Farbe der Silbergelatine. Dagegen bewirkt konzentrierte Salzsäure (spezifisches Gewicht 1·19) einen außerordentlich interessanten Vorgang. Die orangegelb gefärbten Streifchen werden beim Übergießen mit Salzsäure sofort tiefdunkelrot und gehen dann über Violettbraun und Grünlichbraun zu einem reinen Grün über, machen also dieselbe Umwandlung durch, die Lottermoser a. a. O. vom reinen kolloidalen Silber beschreibt, nur daß die Veränderung bei den Gelatineschichten verhältnismäßig langsam vor sich geht, so daß man den interessanten Vorgang bequem beobachten kann. Bei längerem Stehen in konzentrierter H Cl löst sich das kolloidale Silber auf, wie auch Lottermoser (a. a. O., S. 45) angibt. Verdünnte Salzsäure führt die Farbe der Platten nur in Rot über. Ähnlich wie Salzsäure wirken stärkere Lösungen von Cyankalium, Rhodansalzen und Thiosulfat; Rhodanat und Cyanat führen die Farbe bis zum Grün, Thiosulfat nur bis zum Dunkelrot, bei Gegenwart von Bisulfit wird die Farbe im Thiosulfat noch erheblich dunkler, während Bisulfit allein keine Veränderung bewirkt. Cyankalium bewirkt natürlich bei längerem Stehen Lösung des Silbers, Rhodanate verflüssigen die Gelatine. Um

diese Auflösung der Gelatine zu vermeiden wurden einige der Silbergelatineplatten durch Baden in 2 % iger Chromalaun- oder Formaldehydlösung und darauffolgendes Eintrocknen gehärtet. Hierbei stellte sich die überraschende Tatsache heraus, daß die Gerbung der Gelatine die Farbenveränderung des Silbersols auch durch Salzsäure, Rhodanat und Cyankalium vollständig verhindert, während Thiosulfat an dieser Gerbung keinen Anstoß nimmt. Der Einfluß der Gerbung der Schichten auf den Farbenumschlag des Silbersols ist nicht etwa eine bloße Diffusionsverhinderung, da verdünnte Salpetersäure aus der gehärteten Schicht fast genau so rasch das Silber herauslöst wie aus der ungehärteten, andererseits der Farbenumschlag auch bei längster Einwirkungsdauer der betreffenden Agentien auf die gehärtete Schicht nicht eintritt. Die gehärtete Gelatine scheint also eine größere „Schutzwirkung" auszuüben als die ungegerbte.

Das Verhalten der Silbergelatine gegen die Elektrolyte gibt nun eine wertvolle Unterlage für das Verständnis auch des Reifungsvorganges bei den Halogensilberemulsionen.

Die reinen kolloidalen Halogensilberverbindungen hat Lottermoser[1]) durch Ionenreaktionen aus sehr verdünnten Lösungen erhalten und die interessanten Reaktionen dieser Kolloide mit Elektrolyten beschrieben. Als Gelatineemulsion ist besonders das kolloidale Bromsilber mehrfach hergestellt worden und namentlich in Form der sogenannten kornlosen Emulsion für das Lippmannsche Farbenverfahren auch zu einer gewissen prak-

---

[1]) Journal für praktische Chemie. Neue Folge. 1903, Bd. LXVIII, S. 341, ferner 1905, Bd. LXXII, S. 39.

tischen Bedeutung gelangt. Hardwich[1]) gab schon 1860 an, daß Gelatine die Ausfällung von Halogensilber verhindere. Gaedicke[2]), ferner Valenta und Lumiére[3]) haben später ausführliche Angaben über die Herstellung von kolloidaler Bromsilbergelatine gemacht.

Gaedicke[4]) hatte aus einigen Versuchen geschlossen, daß das in viel Gelatine entstehende, nur opalisierende Bromsilber sich nicht vollständig bilde, sondern sich zum Teil freies Silbernitrat neben Bromsalz in der Mischung befinde. Cohen[5]) wies durch einen Leitfähigkeitsversuch nach, daß doch sofort eine vollständige Umsetzung eintritt und daß die Gelatine nur eine scheinbare Verzögerung des Ausfalles bewirke. Denselben Einfluß der Gelatine wies Lobry de Bruyn[6]) bei zahlreichen anderen amorphen Körpern, wie z. B. $Pb J_2$ und $Ag_2 Cr O_4$, nach, und er erklärte die beim Reifen photographischer Schichten mit der Vergröberung des Kornes eintretende Erhöhung der Empfindlichkeit durch die Erhöhung der Lichtabsorption.

Die Wirkung von Elektrolyten bei der Reifung von Bromsilberemulsionen ist sehr lange bekannt. Es kommt hier in erster Linie das Ammoniak in Betracht, welches bei der Ederschen Silberoxyd-

---

[1]) Eders Handbuch, 1890, III, S. 32.

[2]) Eders Jahrbuch für 1894, S. 388.

[3]) Eders Jahrbuch für 1894, S. 450; Valenta, Photographie in natürlichen Farben, Halle 1894, S. 48.

[4]) Nach Eders Jahrbuch für 1895, S. 103.

[5]) Ebenda.

[6]) Recueil des Travaux Chim. des Pays-Bas et de la Belgique, Tome XIX (2e Serie, T. 4), Leide 1900, pag. 236 u. f.; referiert im Archiv für wissenschaftliche Photographie, Bd. II, S. 238; auch Eders Jahrbuch für 1901, S. 596.

Ammoniak-Methode von größter praktischer Bedeutung ist. Aber auch der Einfluß überschüssigen Bromsalzes in der Bromsilberemulsion auf die Lichtempfindlichkeit wurde früh sowohl von Eder wie von Abney[1]) erkannt, und letzterer erklärte die Wirkung dadurch, daß sich Ag Br in K Br löse, sich beim Erkalten wieder in gelben Kristallen ausscheide und beim Waschen grünes hochempfindliches Bromsilber gebe. Man findet in zahlreichen Emulsionsvorschriften der Literatur große Mengen von überschüssigem Bromid; Debenham[2]) gab sogar an, daß die doppelte Menge der Theorie an Bromsalz nötig sei, um eine hochempfindliche Bromsilber-Gelatineemulsion zu erzeugen. Andererseits wird bei besonders feinkörnigen, unempfindlichen Emulsionen der Bromidüberschuß zu vermeiden gesucht. So nimmt Gaedicke[3]) für sogenannte kornlose Emulsionen genau äquivalente Mengen von Silber- und Bromsalz; um überschüssiges Silbernitrat zu vermeiden, welches Schleier erzeugen könnte, nimmt er dann etwas K Cl.

Der Verfasser fand[4]) die kornlose Bromsilber-Gelatineemulsion vorzüglich geeignet, um den Einfluß von chemischen Agentien auch makroskopisch studieren zu können. Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß alle Körper, welche Bromsilber lösen, in besonders hohem Grade befähigt sind, das Korn kolloidaler Bromsilber-Emulsion beim Erwärmen rasch sichtbar zu vergröbern. Solche Körper sind Ammoniak, Aethylendiamin, Rhodanammonium, Thiokarbamide,

---

[1]) Eders Handbuch der Photographie, Bd. III, 5. Aufl., S. 50.

[2]) Eders Jahrbuch für 1897, S. 401.

[3]) Eders Handbuch der Photographie, Bd. III, 5. Aufl., S. 26.

[4]) Photogr. Korresp. 1903, S. 89.

Natriumsulfit, amidoessigsaures Natron, Cyankalium, Bromide und Chloride, besonders auch Salzsäure. Bei der reifenden Wirkung dieser Agentien handelt es sich wohl weniger um das Zusammentreten der Halogensilberteilchen als um ein Anwachsen der relativ größeren Partikelchen durch die vorübergehend in Lösung befindlichen kleineren. Da nach Ostwald bekanntlich kleinere Teilchen eine größere Löslichkeit besitzen als größere, so werden die kleineren von den genannten Reifungsmitteln zunächst gelöst und in der so gebildeten, gegen größere Teilchen übersättigten Lösung wird für die größeren Partikel Gelegenheit zum Wachstum sein. Indessen bewirken auch solche Elektrolyte eine Reifung der kolloidalen Bromsilbergelatine, welche keineswegs Bromsilber lösen, so Soda, Schwefelsäure, Bisulfit und Nitrit, die Wirkung der Schwefelsäure z. B. ist aber viel geringer als die der Salzsäure. Durch Baden in Ammoniak, Salzsäure, Bromiden und Chloriden werden auch bereits getrocknete kornlose Platten sehr rasch bis zur vollständigen Undurchsichtigkeit vergröbert, doch üben Soda und Schwefelsäure die reifende Wirkung nicht mehr auf die getrocknete Schicht aus. Wir haben hier denselben Fall wie bei der kolloidalen Silbergelatine, daß das Sol in der getrockneten Schicht kein Kornwachstum mehr erfährt durch Agentien, die die flüssige oder nur gallertartig erstarrte Emulsion noch beeinflussen. Im übrigen übt die Gelatine auf die kolloidalen Halogensilberverbindungen bei weitem nicht den schützenden Einfluß aus wie auf das kolloidale Silber. Auch die Gerbung der Gelatine verhindert nicht die Kornvergröberung von kolloidalem Bromsilber beispielsweise beim Baden in 10 % iger K Br-Lösung; die Wirkung tritt nur langsamer ein. Sogar bloßes Kochen mit Wasser macht die bis zur

gänzlichen Unlöslichkeit gegerbte Schicht von kolloidalem Bromsilber völlig opak. Die (ungegerbte) kolloidale Silbergelatine wird dagegen auch durch mehrstündiges Kochen in ihrem Aussehen und ihren Reaktionen mit Elektrolyten nicht verändert. Noch viel weniger beständig als das Sol des Bromsilbers ist das des Chlorsilbers [1]). Dies zeigt sich schon in den reinen wässerigen Lösungen, in der das Chlorsilber-Hydrosol sehr bald trübe wird und sedimentiert, während in gleicher Weise hergestelltes Bromsilber lange eine feine weiße Milch darstellt, die erst nach mehreren Tagen einen Teil des Bromsilbers als feinen gelblichweißen Schlamm abscheidet. So übt auch die Gelatine einen viel weniger „schützenden" Einfluß auf das Chlorsilber-Hydrosol aus als auf das des Bromsilbers. Nicht nur, daß alle Bromsilber reifenden Substanzen viel rascher und intensiver bei kornloser Chlorsilbergelatine wirken, sondern es führen auch solche Elektrolyte in der Chlorsilbergelatine eine starke Kornvergröberung herbei, welche Bromsilbergelatine gänzlich intakt lassen, so z. B. stark verdünnte Salpetersäure und Natriumsulfat. Andererseits ist, wie das reine Jodsilber-Hydrosol, auch die kornlose Jodsilbergelatine noch beständiger gegen die Gelisierung als Bromsilberemulsion, indem hier auch Schwefelsäure und Soda ohne Einfluß auf das Kornwachstum sind.

Es ergibt sich also aus diesen Untersuchungen, daß das kolloidale Silber wie auch seine Halogenverbindungen durch die Schutzwirkung der Gelatine gegen eine Reihe von Elektrolyten, welche das reine Hydrosol sofort pektisieren, beständig wird, daß diese

---

[1]) Vgl. auch Lottermoser, Journal für praktische Chemie. Neue Folge. 1905, Bd. LXXII, S. 39.

Schutzwirkung bei Chlorsilber am schwächsten, beim Silbersol am stärksten ist.

Die Kornvergröberung der kolloidalen Halogensilber-Gelatine stellt sich also in der Tat dar als der Übergang der Hydrosole in die Gele, wobei die Gelatine insoweit „schützend“ wirkt, daß sie den Einfluß von Elektrolyten, welche mit dem Halogensilber komplexe Verbindungen bilden resp. dasselbe lösen, nur verlangsamt, die Wirkung vieler anderer Elektrolyten, welche das reine Sol rasch pektisieren, aber überhaupt aufhebt. Die Hypothese, daß der Reifungsprozeß in dieser Weise zu deuten sei, ist schon von Lottermoser[1]) ausgesprochen worden. Dieser Forscher bemerkt, daß seine ohne Anwesenheit von Elektrolyten hergestellten Platten eine Lichtempfindlichkeit „so gut wie gar nicht“ zeigten. „Die sich nach und nach vollziehende Reifung“, sagt Lottermoser, „wird gewiß durch die in der Mischung von der Verbindung herrührenden Elektrolyten bewirkt.“ Lottermoser nimmt an, daß die photographische Platte das Hydrosol des Bromsilbers enthalte, was allerdings nur für die gänzlich „unreifen“ Lippmann-Platten sowie auch für die Auskopier-Emulsionen zutreffend ist, wie die weiteren Untersuchungen zeigen werden.

Bevor wir jedoch auf diese komplizierteren Vorgänge eingehen, sollen hier einige interessante Studien über die Schutzwirkung der Kolloide auf das Hydrosol des Bromsilbers eingeschaltet werden.

Die ersten, welche eine Schutzwirkung kolloidaler Körper entdeckten, waren A. Lottermoser und E. von Meyer[2]). Diesen Forschern fiel es auf, daß das

---

[1]) Lottermoser, Anorganische Kolloide, S. 65.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F., Bd. 56, 1897, S. 241; ferner auch Bd. 71, 1905, S. 296.

von Credé als „lösliches“ Silber in Salbenform bei septischen und ähnlichen Erkrankungen mit großem Erfolg angewandte „Argentum Credé“, welches durch die Haut in das Blut gelangt, durch das Chlornatrium, welches doch in allen Säften des Körpers sich findet, nicht ausgefällt wird. Sie stellten darauf Versuche an und fanden, daß Eiweiß und Blutserum die Ausfällung des kolloidalen Silbers durch Kochsalz verhindern, sie gaben zwar damals noch keine nähere Erklärung dieser Erscheinung, betonten aber schon, daß die Bildung von Silberalbuminat ausgeschlossen erscheine. Über weitere Beispiele von Schutzwirkung wurde bereits oben referiert. Zsigmondy[1]) hat bei seinen fundamentalen Untersuchungen über das kolloidale Gold und die Ultramikroskopie zuerst den quantitativen Ausdruck für die Schutzwirkung der Kolloide gefunden, indem er als „Goldzahl“ diejenige Anzahl Milligramm Kolloid bezeichnet, welche eben nicht mehr ausreicht, den Farbenumschlag von 10 ccm seiner hochroten kolloidalen Goldlösung in Violett bei Zusatz von 1 ccm 10 % Kochsalzlösung zu verhindern.

Über die Rolle des Bindemittels in den Emulsionen der Halogenide des Silbers sowie auch des Quecksilbers liegen bereits verschiedene Arbeiten, speziell auch von dem Verfasser, vor, die weiter unten besprochen werden sollen. Diese Untersuchungen erstrecken sich indes nicht auf das relativ einfache Phänomen der Schutzwirkung jener Bindemittel, sondern sie umfassen hauptsächlich den wahrscheinlich viel komplizierteren Reifungsprozeß in seiner Gesamtheit, wie er in der Steigerung der photographischen Lichtempfindlichkeit sich äußert. Über

---

[1]) Zsigmondy a. a. O. S. 66.

die relative Schutzwirkung verschiedener Kolloide gegenüber den zuerst für sich rein dargestellten Hydrosolen der Silberhalogenide finden sich bislang noch keine Beobachtungen. Die folgenden Versuche geben hierüber immerhin einige interessante Resultate.

Das Hydrosol des Bromsilbers wurde nach den Angaben Lottermosers[1]) und zwar wegen der langsam sich von selbst vollziehenden Reifung für jede Versuchsserie in frischem Quantum hergestellt. Da nach Schulz und Zsigmondy[2]) alle Lösungen wirksamer Kolloide sich mit der Zeit so verändern, daß ihre Wirksamkeit gegen kolloidales Gold sich vermindert, wurden auch stets frisch bereitete Lösungen der Kolloide verwendet. Setzt man zu je 100 ccm des Hydrosols 5 ccm a) Wasser, b) Dextrinlösung 5 $^0/_0$, c) Gummi arabicum 5 $^0/_0$, d) Gelatine 5 $^0/_0$ und fügt alsdann zu jeder Lösung 10 ccm der 10 $^0/_0$ igen Lösungen von KNO_3 oder Na_2SO_4, so wird a) sofort ausgefällt, b) nach wenigen Minuten trübe und läßt nach 1—2 Stunden das Bromsilber sedimentieren, c) und d) trüben sich nur äußerst langsam, selbst nach 15 Stunden ist nur eine wenig stärkere Trübung vorhanden als im reinen Hydrosol. Gegen verdünnte Salpetersäure (10 ccm der aufs 5fache verdünnten HNO_3 sp. G. 1,4) schützt Dextrin fast gar nicht, Gelatine und Gummi fast vollständig, Gummi aber weniger als Gelatine. Auch gegen die Wirkung von Bromkali (5 ccm 1 : 10) schützt Gelatine sehr stark, doch zeigt sich nach 2 Stunden eine erhebliche Trübung. Bei Gummi ist die Reifung erheblich

---

[1]) Lottermoser, Journ. f. prakt. Chemie, Neue Folge. Bd. LXXIII, 1906, S. 374; vergl. auch unten S. 123.

[2]) Beiträge zur chem. Physiologie u. Pathologie, Braunschweig 1902, S. 140, auch 159.

weiter fortgeschritten, bei Dextrin zeigt sich nach 2 Stunden das Bromsilber niedergeschlagen. Gegen Salzsäure (5 ccm konz. HCl) schützt Dextrin fast gar nicht, Gummi sehr stark, Gelatine noch emhr. Gegen Ammoniak (2 ccm NH_3 sp. G. 0,91) schützen Gelatine und Gummi nur wenig mehr als Dextrin, das Hydrosol wird sehr bald ganz undurchsichtig weiß. Im allgemeinen zeigt sich also, daß die Schutzwirkung der Gelatine gegenüber dem Bromsilberhydrosol größer als die von Gummi und diese wieder erheblich stärker als die von Dextrin ist. Diese Steigerung ist parallel der der Goldzahlen von Zsigmondy, welcher für Gelatine 0,005 bis 0,01, für Gummi arabicum verschiedener Provenienz 0,15 bis 4 und für Dextrin 6 bis 20 als Goldzahl findet.

Sehr groß ist die Schutzwirkung des Eiweißes gegen die Reifung des Bromsilberhydrosols durch Ammoniak in den oben angegebenen Mengenverhältnissen. Es wurde zu diesen Versuchen sowohl frisches Hühnereiweiß wie Albumen ovi siccum von Merck verwendet, welch letzteres sich nach Schulz und Zsigmondy (a. a. O. S. 159) durch ein sehr gleichartiges Verhalten zur Goldlösung auszeichnet. Bei Vergleichen zwischen Gelatine und Eiweiß zeigt sich letzteres ganz bedeutend überlegen. 5 ccm 5 $^0/_0$ iger Eiweißlösung schützen sogar noch bedeutend stärker als die 20fache Menge Gelatine. (Das Volumen der Lösungen ist natürlich auszugleichen.) Man merkt den großen Unterschied sofort beim Zusatze des Ammoniaks, bei längerem Stehen tritt er noch mehr hervor; die Lösung mit Gelatine ist nach $^1/_4$ Stunde ganz undurchsichtig, die mit Eiweiß ist selbst nach 3 Stunden langem Stehen nur wenig trüber als das reine Hydrosol. Vielleicht erklärt sich durch die große Schutzwirkung des Eiweißes auch die besondere

Eignung der Eiweißplatten für das Lippmannsche Farbenverfahren, die Neuhauss[1]) konstatierte, falls man hier nicht, wie auch beim Albuminpapier, die Art der Herstellung als Badeschichten, die eine Reifung leichter ausschließt[2]) als eine eigentliche Emulsion, als Hauptfaktor anzusehen hat.

Casein (durch geringe Mengen Ammoniak zur Lösung zu bringen) schützt erheblich stärker als Gelatine, aber weniger als Eiweiß. Die Überlegenheit von Eiweiß wie auch von Casein über Gelatine in ihrer Schutzwirkung für das Bromsilberhydrosol ist nicht parallel der Schutzwirkung gegenüber kolloidalem Gold, denn Zsigmondy findet a. a. O. für Albumin 0,15 bis 0,2, für Casein 0,01 als Goldzahl. Besonders interessant scheint es mir, daß gefaulte, d. h. durch Bakterien verflüssigte Gelatine eine ganz bedeutend stärkere Schutzwirkung für das kolloidale Bromsilber zeigte als frische Gelatine[3]). Erwähnenswert ist auch, daß beim Zusatze der klar filtrierten Kolloidlösungen zum Hydrosol, zumal bei Eiweiß, Gummi, Stärke und der gefaulten Gelatine sofort eine deutliche Trübung eintrat. Ist auch die Möglichkeit des Vorhandenseins von Elektrolytspuren in den Kolloiden nicht ganz von der Hand zu weisen[4]), so

---

[1]) Neuhauss, Die Farbenphotographie nach Lippmanns Verfahren, Halle 1898, Eders Jahrb. f. 1898, S. 180 u. a.

[2]) Vergl. meine Untersuchungen über die Bildung von Halogensilber in Gallerten, Photogr. Korrespondenz 1906, S. 485.

[3]) Nach Zsigmondy (Zeitschr. f. analyt. Chemie, XXXX. Jahrg., S. 714) wird auch durch Kochen der Gelatine die „Goldzahl“ erniedrigt, also die Schutzwirkung erhöht.

[4]) 15 Stunden lang mit destilliertem Wasser unter 10 maliger Wechselung ausgewaschene Gelatine gab allerdings noch dieselbe Trübung mit dem Hydrosol wie die ungereinigte Gelatine. Nebenbei erwähnt sei, daß auch nach so langer Waschung

erscheint es wohl auch nicht ausgeschlossen, daß bei der gegenseitigen Adsorption der Kolloide sich eine Veränderung vollzieht, da auch Biltz, Much und Siebert[1]) fanden, daß die Goldzahlen von Nährbouillon und Giftlösungen sich nicht näher bestimmen lassen, weil dieselben mit kolloidalen Goldlösungen, auch ohne Zusatz von Elektrolyten, sofort Blaufärbung erzeugen, ein Verhalten, welches für Peptone charakteristisch zu sein scheint. Gerade auch die gefaulte Gelatine, die ja auch Peptone enthält, zeigte jene direkte Trübung mit dem Bromsilberhydrosol recht deutlich. Biltz, Much und Siebert fanden auch, daß Wachstum von Bakterien die Nährbouillon wieder zu einem Schutzkolloid umwandelt, womit mein Befund bezüglich der verflüssigten Gelatine in Parallele steht.

Besonders merkwürdig erscheint auch das Verhalten gemischter Schutzkolloide. Fügt man zu je 100 ccm Hydrosol a) 5 ccm Eiweiß 5 % und 45 ccm Wasser, b) 50 ccm Gelatine 5 %, c) 50 ccm Gelatine 5 % und 5 ccm Eiweiß 5 % und dann je 2 ccm NH_3, so addieren sich nicht etwa bei c) die schützenden Wirkungen beider Kolloide, sondern Gelatine und Eiweiß zusammen bewirken eine sehr erheblich schnellere Reifung als Eiweiß allein, während das Eiweiß für sich ja eine unvergleichlich stärkere Schutzwirkung hat als Gelatine. Dieses Verhalten erinnert lebhaft an meinen Befund bei der Reifung von Quecksilberjodid-Emulsion[2]). Ich hatte a. a. O. beschrieben, daß Quecksilberjodid, welches, in Gelatine emulgiert,

immer noch Bestandteile der Gelatine (oder ist es die Gelatine „selbst"?) sich in kaltem Wasser lösen, die durch Tanninlösung gefällt werden.

[1]) Zsigmondy a. a. O. S. 69.

[2]) Photogr. Korrespondenz 1903, S. 674.

stets die gelbe, in Gummi emulgiert aber die rote Modifikation liefert, in einer Mischung von beiden Kolloiden ein rosa-orange gefärbtes Mittelding entstehen läßt[1]). Der ausgesprochenere Kolloidalcharakter der Gelatine, der die Entstehung der feinkörnigen gelben Modifikation begünstigt, wird also nicht durch das zweite Kolloid unterstützt, sondern das Gummi beeinflußt trotz der Gegenwart der Gelatine das Quecksilberjodid, sich der Form zu nähern, die es in Gummi allein stets annimmt. Dieses Verhalten gemischter Kolloide gibt einen nicht unwichtigen Beitrag zur Erklärung des Wesens der Schutzwirkung überhaupt. Zsigmondy[2]) betont wiederholt, daß die Annahme, daß die Schutzwirkung auf der durch die Kolloidzusätze bedingten Erhöhung der Viskosität beruhe, welche das Absetzen der „suspendierten" Teilchen verhindere, nicht richtig sein könne. Er führt als Beweis gegen jene von Lobry de Bruyn u. a. ausgesprochene Annahme an, daß der Schleim der Quittenkerne trotz seiner Zähigkeit keinen nennenswerten Goldschutz ausübt. Es mag hierzu auch daran erinnert werden, daß die größere Schutzwirkung verflüssigter Gelatine gegenüber frischer ja gewiß auch nicht durch eine erhöhte Viskosität erklärt werden kann.

Zsigmondy betont auch als Argument gegen jene Viskositäts-Hypothese, daß die Teilchenbeweglichkeit der kolloidalen Goldlösung durch die Spuren von Leim (0,0001 %), welche zum Goldschutz genügen, nicht im geringsten beeinträchtigt wird. Jene interes-

---

[1]) Zsigmondy fand (Zeitschr. f. analyt. Chemie, XXXX. Jahrg., S. 718), daß durch Zusatz von 1 % Leim zu einer Dextrinlösung die „Goldzahl" des Dextrins bedeutend herabgesetzt, also die Schutzwirkung erhöht wird.

[2]) a. a. O. S. 115 u. a.

sante Bewegung der Teilchen des Goldes im Ultramikroskop schildert Zsigmondy S. 107 seines schönen Werkes wie folgt:

„Die kleinen Goldteilchen schweben nicht mehr, sie bewegen sich — und das mit staunenswerter Lebhaftigkeit. Wer einen Schwarm tanzender Mücken sieht im Sonnenschein, der kann sich eine Vorstellung machen von den Bewegungen der Goldteilchen im Hydrosol des Goldes! Das ist ein Hüpfen, Tanzen, Springen, ein Zusammenprallen und Voneinanderfliehen, daß man Mühe hat, sich in dem Gewirre zurechtzufinden. Diese Bewegung gibt Zeugnis von einem fortwährenden Durchmischen der Flüssigkeit, und sie dauert Stunden, Wochen, Monate und, wenn die Flüssigkeit haltbar ist, selbst Jahre lang.“ — — „Die kleinsten, noch der Beobachtung zugänglichen Goldteilchen im Hydrosol des Goldes zeigen eine kombinierte Bewegung, zusammengesetzt aus einer Translationsbewegung, bei welcher das Teilchen in $1/6$ bis $1/8$ Sekunde den 100 bis 1000fachen Betrag seines eigenen Durchmessers zurückgelegt, und einer Oscillationsbewegung von erheblich kürzerer Periode.“

Zsigmondy ist der Ansicht, daß man die Schutzwirkung beim kolloidalen Golde erklären kann durch die Annahme der Vereinigung eines Goldteilchens mit mehreren Teilchen des schützenden Kolloids, oder umgekehrt durch die Annahme der Vereinigung eines Teilchens des Kolloids mit mehreren Goldteilchen. Speziell in betreff der so außerordentlich kleinen Hydrosolteilchen weist Zsigmondy darauf hin, daß man sich eine Umhüllung dieser kleinen Teilchen durch die relativ großen Gelatine- oder Eiweißteilchen

kaum vorstellen könne. Für größere suspendierte Partikelchen (wie wir sie auch bei den erwähnten Quecksilberjodid-Emulsionen wie auch bei gereifter Bromsilbergelatine annehmen müssen) hält Zsigmondy die Erklärung von Quincke, daß die „suspendierten“ Teilchen durch eine ölartige Hülle des Schutzkolloides eingeschlossen sind, für annehmbar. Das analoge Verhalten der gemischten Schutzkolloide gegenüber dem Hydrosol des Bromsilbers und der Mischung von Gummi und Gelatine bei der Emulgierung des relativ recht groben Quecksilberjodides läßt immerhin annehmen, daß die Vorgänge bei der Wirkung der Bindemittel nicht durchaus verschieden sein werden. Zsigmondy[1]) zitiert diesbezüglich besonders eine Arbeit von Arthur Müller, der die Schutzwirkung der Gelatine gegenüber einer Suspension von rotem Phosphor studierte, welche zum Schutze gegen die Ausflockung durch Kochsalz eine 500 bis 1000 fache größere Menge an Gelatine gebrauchte wie kolloidales Gold.

Sieht man vorläufig davon ab, daß bei der photographisch feststellbaren Gesamtreifung wahrscheinlich noch andere Momente mitspielen als das Zusammentreten mehrerer kleiner Teilchen zu größeren oder das Anlagern gelöster Teilchen an größere, so findet doch auch eine von mir[2]) beschriebene Erscheinung bei lichtempfindlichen Emulsionen eine Analogie in Untersuchungen über die Wirkung von Schutzkolloiden auf kolloidale Metallsulfide. In der zitierten Arbeit studierte ich die verschiedenen Halogenide des Silbers und des Quecksilbers in den verschiedenen Bindemitteln, wobei sich durchaus keine klare Gesetz-

[1]) Zsigmondy a. a. O. S. 70.

[2]) Photogr. Korrespondenz 1905, S. 12.

mäßigkeit, sondern ganz individuelle Verhältnisse zwischen je einem Kolloid und dem emulgierten Körper ergaben. Denn ganz analog geht auch aus der von Zsigmondy a. a. O. mitgeteilten Tabelle von Arthur Müller und Paul Artmann hervor, daß die Schutzkolloide Casein, Gummi, Leim, Hausenblase, Albumin und Dextrin auf die kolloidalen Sulfide (As_2S_3, CdS, Ag_2S) zwar eine ähnliche, schützende Wirkung ausüben wie auf kolloidales Gold, daß aber der quantitative Ausdruck der Schutzwirkung von Kolloid zu Kolloid wechselt. Es sei hier nebenbei auch erwähnt, daß die eben genannten Forscher auch beobachteten, daß Leimlösungen mit den kolloidalen Lösungen von Kadmium- und Arsensulfid unter bestimmten Bedingungen Fällungen geben; wieder eine Analogie zu der von mir oben mitgeteilten Beobachtung beim Bromsilberhydrosol.

Weder jene individuell mit dem Kolloid und dem Schutzkolloid wechselnde Schutzwirkung noch das Verhalten gemischter Schutzkolloide läßt sich durch eine bloße Viskositätsänderung der verschiedenen Lösungen erklären, so daß Zsigmondys Annahme, eventuell im Verein mit der Quinckeschen Theorie für gröbere Suspensionen, einleuchtender erscheint.

Für die Auffassung Zsigmondys, daß die Schutzwirkung durch eine Art Vereinigung der Kolloide erklärt werden muß, spricht auch das Verhalten der Schutzkolloide bei der Reduktion des Bromsilberhydrosols durch Entwickler. Setzt man in der Dunkelkammer zu je 100 ccm des Hydrosols 5 ccm der 5 %igen Lösungen von Dextrin, Gummi, Gelatine und Eiweiß und fügt dann 5 ccm Metol-Soda-Entwickler hinzu, so erscheint die Reduktion durch Dextrin und Gummi allerdings nicht sehr stark verzögert,

dagegen aber durch Gelatine und besonders durch Eiweiß so stark, daß erst nach 1—2 Stunden die Reduktion langsam eintritt. In Gelatine bildet sich hierbei eine Silberreduktion, die nicht unähnlich dem dichroitischen Schleier aussieht, bei Eiweiß ist dies, obgleich es noch stärker „schützt“, nicht so deutlich zu beobachten. Läßt man die Reduktion 10 bis 12 Stunden dauern, neutralisiert dann mit Bisulfit und fixiert darauf in Thiosulfat, so hinterbleibt ein sehr helles, gelbgrau gefärbtes Silber. Auch in der dextrinhaltigen Lösung schlägt sich das Silber in sehr heller Farbe nieder, während die Reduktion aus der gummihaltigen Flüssigkeit ein fast so dunkles Silber liefert wie das reine Hydrosol. Die außerordentlich starke Verzögerung des Reduktionsvorganges durch die geringen Mengen von Gelatine und Albumin innerhalb der Lösung kann gewiß nicht durch eine bloße Viskositätserhöhung des Gemisches erklärt werden. Zwar ist dieses von Abney[1]) versucht worden, dessen „mechanische Verzögerer der Entwicklung“ eigentlich dieselbe Rolle spielen wie die Schutzkolloide nach der neueren Nomenklatur. Abney geht von Bromsilberkollodium-Platten aus, die er mit andern Kolloiden überzieht, wodurch er eine stark vergrößerte Resistenz gegen die Reduktion bei der Entwicklung resp. gegen die Schleierbildung erzielt. Besonders Albumin und Gelatine findet auch Abney hierbei wirkungsvoll. Dieselben Kolloide wie auch zahlreiche andere Substanzen spielen unter dem Namen „Präservative“ bei den alten Kollodiumtrockenplatten bekanntlich eine große Rolle. Ich stellte hierüber eine eingehende Untersuchung an, die später hier berührt werden wird, und auf die vorläufig ver-

---

[1]) Eders Jahrbuch f. 1898, S. 420.

wiesen sein möge. Ich unterschied hierbei scharf zwischen den sogenannten „Präservativen“ und den „Sensibilisatoren“ im Sinne H. W. Vogels und konstatierte, daß die „Sensibilisatoren“, d. h. Halogenabsorptionsmittel, eigentlich nur bei Jodsilberschichten Geltung haben, daß dagegen die „Präservative“ hauptsächlich nur den Zweck hatten, die Permeabilität des Kollodiums beim Eintrocknen zu erhalten. Es scheinen aber bei reinen Bromsilberkollodiumschichten die kolloidalen „Präservative“ also auch noch die Rolle von Schutzkolloiden zu spielen. Hiermit entsteht sogleich die Frage, ob auch Kollodium als Schutzkolloid anzusehen ist. Daß Kollodium relativ wenig schützt, ergibt sich schon aus Abneys Versuchen wie aus der berührten Verwendung von Gelatine, Eiweiß und andern Kolloiden als „Präservative“ eben für die Kollodiumplatten. Einen Vergleichsversuch zwischen suspendiertem, grobflockigem Bromsilber einmal in Gelatine, einmal in Kollodium, findet man in einer früheren Untersuchung[1]) von mir, wobei sich ergab, daß die Suspension in Kollodium außerordentlich viel leichter schleiert als die in Gelatine. Ein direkter Vergleich der Schutzwirkung wie zwischen den wasserlöslichen Kolloiden läßt sich nicht anstellen, da Kollodium alkoholischer Lösungsmittel bedarf und es mir nicht gelang, ein Bromsilber-„Alkosol“ zu erhalten. Die „Schutzwirkung“, welche Zsigmondy[2]) schon dem reinen Wasser zuschreibt, ist anscheinend bei Alkohol viel weniger vorhanden, denn auch in den stärksten Verdünnungen flockte das entstehende Bromsilber gleich zusammen. Stellt man Bromsilber-

---

[1]) Photogr. Korresp. 1903, S. 713.

[2]) Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide“, Jena 1905, S. 136.

Emulsionen in Kollodium und Gelatine in derjenigen Konzentration her, wie sie zur Hydrosolbildung genügt, so reift die Kollodium-Emulsion im Anfang sogar rascher als das reine Hydrosol geschweige denn als die Gelatine-Emulsion; natürlich kann man aber auch hierbei nichts über die Wirkung des Kollodiums selbst erfahren, da das Lösungsmittel hier ganz andere Verhältnisse schafft. Dies tritt besonders bei der Wirkung von Elektrolyten in die Erscheinung. Berichtigend muß ich zu einer früheren Publikation [1]) hierüber erwähnen, daß auch in „kornloser" Kollodium-Emulsion Ammoniak eine merkliche Kornvergrößerung bewirkt, wenn dieselbe auch verschwindend gegenüber der starken Wirkung in Gelatine-Emulsionen ist.

Die größere Schutzwirkung der Gelatine im Verhältnis zum Kollodium, soweit man dabei von dem Lösungsmittel abstrahieren kann, zeigt sich auch bei der Beeinflussung des Reifungsvorganges der Silberhalogenide durch Silbernitrat. So geht die in Analogie mit den Versuchen von Köthner und Aeuer über die Adsorption von $AgNO_3$ durch AgJ stehende Reifung [2]) von kornloser Jodsilber-Emulsion viel rascher in Kollodium vor sich als in Gelatine. Daß die für Auskopierpapiere verwendete Chlorsilberkollodium-Emulsion durch das überschüssige Silbernitrat [3]) eine bedeutende Kornvergröberung erfährt, während dies bei analoger Gelatine-Emulsion nicht der Fall ist, berichtete ich Photogr. Korrespondenz 1906 S. 32. Wird die relative Menge des Kollodiums so groß wie bei den „kornlosen" Jodsilberemul-

---

[1]) Photogr. Korresp. 1903, S. 92.

[2]) Photogr. Korresp. 1906, S. 495.

[3]) Durch die äquivalente Menge überschüssigen Chlorides (Li Cl) wird das Kornwachstum der Kollodium-Emulsion allerdings noch mehr beschleunigt als durch Silbernitrat.

sionen oben, so tritt allerdings auch das Kornwachstum bei Brom- und Chlorsilberkollodium nicht merklich ein.

Auch in der gegossenen und von dem alkoholischen Lösungsmittel durch Abwaschen befreiten Bromsilber-Kollodiumschicht (z. B. bei Alberts Emulsion) zeigen sich gegenüber Bromsilbergelatineschichten markante Unterschiede, die man ebenfalls auf die geringere Schutzwirkung des Kollodiums wird schieben können. Hierhin gehört zunächst die starke Wirkung von Bromsalzlösungen auf das latente Bild sowie auf die Empfindlichkeit der Bromsilberkollodiumschicht[1]), die bei Gelatine-Emulsion, nicht einmal bei kornloser, nicht zu konstatieren ist.[2]) Auch beim Digerieren von Alberts Kollodium-Emulsion mit überschüssigen Bromiden erhält man eine bedeutende Verminderung der Lichtempfindlichkeit, was ebenfalls bei Gelatineemulsion nicht der Fall ist. Hier handelt es sich nicht um eine Änderung der Korngröße, sondern anscheinend um eine Adsorption des Bromides, bei dem latenten Bilde vielleicht auch um einen chemischen Angriff, der wohl durch den Gelatineschutz, nicht aber durch den geringeren des Kollodiums verhindert wird. Die Wirkung von Silbernitrat als Sensibilisator für Bromsilber-Kollodium beruht auch wohl in erster Linie mit darauf, daß die adsorbierten verzögernden Bromsalzmengen unschädlich gemacht werden. Die sensibilisierende Wirkung des Silbernitrats, die bei gewöhnlichen hochempfindlichen Trockenplatten gar nicht zu konstatieren ist[3]), zeigt sich aber bei

---

[1]) Photogr. Korresp. 1902, S. 635.

[2]) Photogr. Korresp. 1903, S. 28, Fußnote 2.

[3]) Photogr. Korresp. 1903, S. 174. Es handelt sich hier immer um die physikalische Entwicklung nach dem Fixieren, wie a. a. O. begründet.

kornloser Bromsilbergelatine in ganz außerordentlicher Stärke, indem die von den Lumières[1]) mit Silbernitrat sensibilisierten Platten für das Lippmannsche Farbenverfahren (ohne Vergröberung des Kornes!) eine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit zeigen, die von den genannten Forschern als eine 60fache angegeben wird, was mir nach meinen eigenen Versuchen nicht übertrieben scheint. Daß bei der außerordentlichen Kornfeinheit des kolloidalen Bromsilbers, wie es ja in der Lippmann-Emulsion vorliegt, das Silbernitrat eine so stark sensibilisierende Wirkung äußert, während dieselbe bei gereiftem Korn der hochempfindlichen Gelatine-Emulsion überhaupt nicht in die Erscheinung tritt, steht natürlich mit der großen Oberfläche des kolloidalen Bromsilbers in Zusammenhang wie bei analogen Erscheinungen im Auskopierprozeß[2]). Die kornlose Bromsilbergelatine besitzt auch ein starkes Adsorptionsvermögen für Silbernitrat, das sich zwar nicht, wie wir sahen, durch ein Kornwachstum wie beim kornlosen Jodsilber, oder auch bei Chlorsilber-Kollodium, wohl aber dadurch dokumentiert, daß sich das Silbernitrat durch Waschen mit destilliertem Wasser nicht mehr ganz entfernen läßt. Kann man dies schon aus der Tatsache schließen, daß die mit Silbernitrat sensibilisierten Lippmann-Platten nach dem Auswaschen ihre erhöhte Empfindlichkeit beibehalten, so wird dies noch durch einen andern Versuch bestätigt. Läßt man die nach dem Sensibilisieren und gründlichem Waschen wieder getrockneten Platten 10—12 Tage im Dunkeln liegen und fixiert dann primär in Thiosulfat, so läßt sich

---

[1]) Eders Jahrb. f. 1897, S. 28, vergl. auch Valenta, Photogr. in natürl. Farben, Halle 1894, S. 56.

[2]) S. weiter unten S. 54 u. f.

ein gleichmäßiger latenter Schleier auf diesen Platten physikalisch entwickeln, während eine nicht sensibilisierte Platte bei gleicher Behandlung völlig klar bleibt. Die Silberkeime können wohl nur durch Reduktion des adsorbierten Silbernitrats durch die Gelatine entstanden sein.

Die Wirkung des Silbernitrates auf AgBr-Emulsion ist also anscheinend mehr von der Korngröße als von dem organischen Kolloid abhängig, was bei der Wirkung von Bromsalzen nicht der Fall ist.

Als Anzeichen einer relativ geringen Schutzwirkung des Kollodiums mag endlich noch die erfahrenen Experimentatoren geläufige Tatsache ausgeführt werden, daß man in Kollodium, nicht etwa nur in ammoniakalischer, sondern auch in neutraler Lösung, leichter schleirige Bromsilber-Emulsionen erhält als in Gelatine[1].

Eine eigenartige Schutzwirkung üben auf das kolloidale Bromsilber verschiedene Farbstoffe aus.

Als erste Bedingung für die optische Sensibilisierung des Bromsilbers durch Farbstoffe wurde bereits im Jahre 1884 von Eder[2] die Adsorption oder Anfärbung des Farbstoffes durch das Bromsilberkorn aufgestellt. Später hat dann auch von Hübl[3] hierüber eingehende Untersuchungen veranstaltet, welche die Ederschen Befunde bestätigten. Der Ver-

---

[1]) Auch die von H. W. Vogel (S. Vogel-König, Photochemie, 5. Aufl., 1906, S. 123) bereits entdeckte ungleiche Reduzierbarkeit von Kollodium- und Gelatinebromsilber sowie auch die in Kap. V S. 165 mitgeteilte Tatsache, daß in Kollodiumbromsilberschichten kein regelrechter dichroitischer Schleier entsteht, gehören hierher.

[2]) Eders Handb. d. Photogr., III. Bd., 5. Aufl., S. 152.

[3]) Eders Jahrb. f. 1894, S. 189.

fasser[1]) fand ferner bei Versuchen über angefärbtes Bromsilber und andere unlösliche Körper die Gesetzmäßigkeit, daß Salze mit solchen Anionen, die denen des angefärbten Körpers gleich sind, diesem den Farbstoff teilweise entziehen. Interessante Untersuchungen veröffentlichte auch neuerdings Karl Kieser in seiner Inaugural-Dissertation „Beiträge zur Chemie der optischen Sensibilisation von Silbersalzen", Freiburg i. Br., 1904. Auf die Bedeutung der Korngröße des Bromsilbers für die optische Sensibilisierung wies ich mehrfach bei Versuchen über das Lippmannsche Farbenverfahren[2]) hin, bei welchem, wie wir bereits oben S. 1 sahen, das kolloidale Bromsilber vorliegt, das bei seiner außerordentlich großen Oberfläche in bedeutend höherem Grade der Sensibilisierung zugänglich ist, der „chemischen" sowohl wie der optischen. In neuester Zeit ist namentlich durch die Untersuchungen von Zsigmondy[3]) und von Wilhelm Biltz[4]) die vollständige Nachbildung des Färbevorganges mit rein anorganischem Material gelungen, womit die Frage nach der Natur des Ausfärbeprozesses zu einem gewissen Abschlusse gelangt und zu gunsten der Adsorptionstheorie entschieden zu sein scheint. Zsigmondy beobachtete zuerst, daß kolloidales Gold gebeizte Wolle anfärbt und mit frisch gefällter Tonerde einen rot gefärbten Lack bildet und Biltz wies nach, daß einerseits sich die tierische und pflanzliche Faser (Seide, Wolle, Baumwolle) mit anorganischen

---

[1]) Archiv f. wissensch. Photogr., II, 1901, S. 277.

[2]) Eders Jahrb. f. 1901, S. 24; 1902, S. 59.

[3]) Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905.

[4]) Nachrichten der K. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Mathem.-physik. Kl. 1904, Heft 1 und 1905, Heft 1, ferner auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1904, 272 und 1905, 521 und 522.

Kolloiden (Selen, Gold, Vanadinoxyden, Molybdänblau, Arsen- und Antimonsulfid usw.) anfärben läßt, andererseits aber auch die Faser durch ein anorganisches Hydrogel (Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3, SnO_2) ersetzt werden kann, ohne daß der quantitative Verlauf der Adsorption von Farbstoffen geändert wird. Von Bedeutung für die im folgenden zu beschreibenden Versuche ist hier noch der von Krafft und Preuner[1]) gelieferte Nachweis, daß die substantiven Farbstoffe, speziell die Benzidinfarbstoffe, sich in Wasser nicht als Elektrolyte, sondern als Kolloide lösen. Bezüglich der Farbstoffe der Eosinreihe ist wohl jedem Photochemiker, der sich mit der Reinigung z. B. von Erythrosin beschäftigt hat, die Erscheinung bekannt, daß sich das z. B. mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällte Erythrosin (Tetrajodfluorescëinnatrium) zwar zuerst klar abfiltrieren läßt, nach einigen Waschungen dann aber intensiv gefärbt durchs Filter geht. In diesem Falle ist die Säure des Erythrosins in kolloidale Lösung getreten.

Untersuchungen über die Wirkung von Farbstoffen auf die Hydrosole der Silberhalogenide gaben mir einige sehr interessante Resultate. Das Hydrosol des Bromsilbers wurde nach dem Prinzip von Lottermoser in sehr verdünnter Lösung für jede Versuchsserie frisch hergestellt. Die Farbstoffe verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. E. König von den Höchster Farbwerken, der mir dieselben in größter Reinheit herstellte und dem auch an dieser Stelle dafür der beste Dank ausgesprochen sei.

Setzt man zu 50 ccm Bromsilber-Hydrosol (mit ca. 0,2 % AgBr) 1 ccm Erythrosinlösung 1 : 400 und

[1]) Nach W. Biltz, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, Mathem.-physik. Kl. 1904, Heft 1, S. 12; Ber. d. d. chem. Ges. 1904, S. 1773.

fügt alsdann 5 ccm 10 % ige Lösung von Na_2SO_4 oder KNO_3 zu, so bleibt die ursprüngliche leichte Opaleszenz des Hydrosols (viele Tage lang) unverändert, während ohne den Farbstoffzusatz in wenigen Augenblicken die Ausfällung des Bromsilbers erfolgt. Der Farbstoff übt also eine ganz hervorragende Schutzwirkung aus. Bei Zusatz von Chlornatrium zum angefärbten Hydrosol in oben angegebener Menge tritt nach 1—2 Stunden eine geringe Trübung ein, dieselbe wurde aber auch nach 6 Tagen nicht erheblich stärker. Dagegen fällt Bromkalium das gefärbte Hydrosol bald aus. Auch gegen die pektisierende Wirkung des Ammoniaks schützt Erythrosin völlig, wenn man auch nur geringe Mengen nehmen darf, damit keine eigentliche Lösung eintritt. 5 ccm einer auf das 100 fache verdünnten Ammoniak-Lösung (sp. G. 0,910) fällen ungefärbtes Hydrosol bald völlig aus, während die kleine angegebene Farbstoffmenge tagelang vor jeglicher Trübung schützt. Erhöht man die Farbstoffmenge, so kann man auch die Ammoniakmenge beträchtlich erhöhen, ohne daß eine Trübung erfolgt. Gegen die freiwillige Trübung des reinen (elektrolytfreien) Bromsilberhydrosols schützt Erythrosin wochenlang, auch das an sich so sehr unbeständige Chlorsilberhydrosol wird durch Anfärbung sehr lange haltbar. Sehr eklatant zeigt sich der Farbstoffschutz für das Chlorsilberhydrosol nicht nur bei Zusatz von Elektrolyten, sondern auch beim Kochen. Das reine Hydrosol wird beim Aufkochen sogleich ganz undurchsichtig, das gefärbte bleibt unverändert. Ein lange haltbares Chlorsilberhydrosol erhält man auch, wenn man bei der Jonenreaktion gleich Erythrosin zugegen sein läßt, so wenn man zu 400 ccm Wasser 35 ccm Chlornatriumlösung 1 % + 16 ccm Erythrosin zusetzt und alsdann 10 ccm Silbernitrat 10 %, ver-

dünnt mit 400 ccm Wasser, zufügt. Übrigens hält sich das unter gleichen Verhältnissen, jedoch ohne Farbstoff hergestellte Chlorsilberhydrosol immerhin auch kurze Zeit, während Zsigmondy[1]) angibt, daß sich kein eigentliches Hydrosol bilde, da die Löslichkeit des AgCl als Krystalloid, wie es auch z. B. bei Baryumsulfat der Fall sei, zu groß zu sein scheine, um die Herstellung einer kolloidalen Lösung zu ermöglichen[2]). Das Jodsilberhydrosol wird durch Erythrosin zwar auch deutlich gegen den Ausfall durch Elektrolyte geschützt, aber in ganz bedeutend schwächerem Grade als Bromsilber, was in Parallele damit steht, daß sich Jodsilber kaum optisch sensibilisieren läßt, wenn auch eine Anfärbung zweifellos erfolgt[3]). Auch andere Farbstoffe der Eosinreihe wirken als starke „Schutzkolloide", Eosin und Fluoresceïnnatrium bedeutend schwächer als Erythrosin, Rosebengale dagegen in annähernd gleichem Grade. Interessant ist, daß Erythrosin sogar erheblich stärkere Schutzwirkung ausübt als Gelatine; selbst bei Zusatz von 10 ccm Gelatinelösung 1 : 400 (also der 10 fachen Menge des Erythrosins) fällte Na_2SO_4 in der oben angegebenen Menge das Bromsilberhydrosol bald aus. Hierbei wurde wieder die oben S. 15 beschriebene und mit Analogien belegte Beobachtung gemacht, daß auch die geringe Menge Gelatine (1 ccm 1:400!) an sich das Hydrosol erheblich trübt, was man, zumal bei der verwendeten gereinigten Gelatine, kaum auf Verunreinigung derselben durch Elektrolytspuren wird schieben können. Der den Eosinen chemisch

[1]) Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905, S. 150.

[2]) Vergl. andrerseits Lottermosers Versuche (Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge. Bd. 72, 1905, S. 41.)

[3]) Kieser a. a. O. Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. 1904, S. 20.

ähnlich konstituierte, aber basische Farbstoff Tetramethylrhodaminmethylester übte keine Schutzwirkung in dem Sinne des Erythrosins aus. Ein auffallendes Verhalten zeigten Pinachrom und Isochinolinrot. Bei Zusatz von 5 ccm der alkoholischen Lösungen 1 : 1000 trübte sich das Bromsilber-Hydrosol sofort und nach 1—2 Minuten setzte sich das intensiv gefärbte Bromsilber zu Boden. Isochinolinrot zeigt in besonders ausgeprägtem Maße die auch bei Erythrosin u. a. zu beobachtende Erscheinung, daß bei der Anfärbung des Bromsilbers die Nuance des Farbstoffes sich bedeutend ändert; das fluorescierende Gelbrot der Farblösung erzeugt ein blaurotgefärbtes Bromsilber.

Die eigentümliche Ausfällung des Bromsilbers durch die genannten Farbstoffe steht in völliger Analogie zu der von Zsigmondy[1]) berichteten Beobachtung, daß basische Farbstoffe wie Fuchsin (auch Methylviolett, Methylenblau, Bismarckbraun) und kolloidales Gold sich gegenseitig zuweilen quantitativ ausfällen, gemäß dem von Biltz[2]) aufgestellten Gesetze, daß entgegengesetzt geladene Kolloide auch ohne Elektrolytzusätze sich gegenseitig ausfällen. Von besonderer Bedeutung erscheint das Verhalten des Erythrosins bei der Reifung von kolloidaler Bromsilber-Gelatine-Emulsion. Erzeugt man aus je 200 ccm 10 % iger Gelatinelösung mit einerseits 7,1 ccm 10 % iger Bromkalilösung, andererseits mit 10 ccm 10 % iger Silbernitratlösung[3]) eine kornlose Emulsion,

[1]) Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide“, S. 70.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1904, S. 1110.

[3]) Auch bei größerer (z. B. dreifacher) Konzentration des Bromsilbers, wie sie in den Lippmann-Emulsionen gebräuchlich ist, bleibt die die Reifung verhindernde Wirkung des Farbstoffes bestehen, was für die Herstellung besonders feinkörniger „kornloser“ Emulsionen wahrscheinlich von Wert ist.

teilt diese in zwei Hälften und setzt zur einen 10 ccm Erythrosin 1 : 400 und alsdann zu beiden Emulsionen je 2 ccm Ammoniak (sp. G. 0,91), so wird die ungefärbte Emulsion in kurzer Zeit, zumal beim Erwärmen, ganz undurchsichtig, während der Farbstoff die Reifung vollständig verhindert, selbst bei tagelangem Stehen. Gerade bei diesem Versuche tritt die außerordentliche Überlegenheit der Schutzwirkung des Farbstoffes gegenüber der Gelatine ganz eklatant zutage und die enorme Wirkung der minimalen Farbstoffmenge innerhalb der viskosen Gelatinelösung gibt wieder einen besonders augenfälligen Beleg für die Ansicht Zsigmondys[1]), daß man Schutzwirkung nicht durch Viskositätsänderung erklären kann.

Ist die auffallende Schutzwirkung der Eosinfarbstoffe gegen das kolloidale Bromsilber auch von großem allgemeinen Interesse, so dürfte dieselbe doch bei den praktisch verwendeten orthochromatischen Platten kaum irgendwie eine Rolle spielen. Zwar ist sehr oft behauptet worden, daß speziell Erythrosin Bromsilbergelatineplatten klarer hielte. Nach des Verfassers Erfahrung ist dies nicht der Fall, wenigstens lassen sich für kleine Unterschiede in dieser Richtung meist auch verschiedene andere Gründe finden. Das Verhalten des Bromsilber-Hydrosols nach der Anfärbung gegen Reduktionsmittel ergab auch keinen Anhalt nach dieser Richtung. Zu 400 ccm Hydrosol wurde 20 ccm Erythrosinlösung 1 : 400 und dann 10 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen 2 % iger Brenzcatechinlösung und 10 % iger Sodalösung gegeben. Der Sulfitzusatz wurde hierbei wegen des oben (S. 9) erwähnten Einflusses schon auf das Kornwachstum vermieden. Das angefärbte Hydrosol wurde

---

[1]) S. oben S. 17.

nicht merklich langsamer reduziert als das reine Hydrosol.

Endlich zeigte sich auch der enorme Einfluß der Anfärbung auf das Kornwachstum des kolloidalen Bromsilbers nicht mehr bei dem relativ gröberen Korn einer Bromsilberdiapositivemulsion, das nach einigem Kochen mit Ammoniak sich bei mikroskopischer Betrachtung nicht von dem Korn der ebenso behandelten ungefärbten Emulsion unterschied.

Aus den vorstehenden Untersuchungen über die Rolle der organischen Kolloide in solchen Emulsionen, welche auch das Halogensilber in kolloidaler Form enthalten, geht zur Genüge hervor, daß man die „Bindemittel" nicht nur als indifferente Bildträger ansehen darf, welche etwa lediglich eine homogene Verteilung der lichtempfindlichen Substanz bewirken könnten.

Bevor wir auf neuere Arbeiten über die Rolle des Bindemittels in den Emulsionen eingehen, ist es notwendig, auf eine in den photographischen Vorstellungen fest eingewurzelte, aber in ihrer Verallgemeinerung ganz unzutreffende Anschauung über die Bedeutung des vornehmsten Emulsionsbindemittels, der Gelatine, als „Sensibilisator" einzugehen.

Die Theorie der chemischen Sensibilisatoren lehrt, daß halogenabsorbierende Körper die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide steigern, indem sie das im Momente der Belichtung freiwerdende Halogen absorbieren und damit die Tendenz zum Zerfall erhöhen, die Umkehrung der Reaktion verhindern. Diese Theorie fand ihre Stütze zunächst beim alten Kollodiumverfahren, bei dem das überschüssige Silber-

nitrat als Sensibilisator wirkte, desgleichen bei allen Auskopierprozessen.

Bekanntlich werden die „nassen Platten“ durch Baden der mit einer Jod- und Bromsalze enthaltenden Kollodiumschicht begossenen Platte in Silbernitrat erhalten und naß exponiert. Nach dem Abwaschen des anhaftenden Silbernitrates geht die Empfindlichkeit auf $^1/_2$ bis $^1/_3$ herunter, doch bleibt die Platte in jeder Beziehung verwendungsfähig, wenn man nur dem erforderlichen („physikalischen“) Entwickler die nötige Menge löslichen Silbersalzes zusetzt. *Trocknet* man hingegen die „nasse Platte“ nach dem Abwaschen, so ist sie *absolut unbrauchbar.* Es wird diese Erscheinung in der älteren Literatur vielfach als ein Zurückgehen der *Empfindlichkeit* bezeichnet, was aber unrichtig ist, da es sich offenbar nur um eine *Verhinderung der Entwicklung* handelt, indem eine reine Kollodiumschicht nach gänzlichem Austrocknen für Flüssigkeiten so gut wie undurchlässig ist. Durch verschiedene *Zusätze*, entweder schon zu der Kollodiumschicht, meistens jedoch durch Imprägnierung der nach dem *Silbern* gewaschenen Platte, erreichte man, daß nach dem Trocknen die Permeabilität der Kollodiumhaut für den Entwickler erhalten blieb, man bewahrte, „präservierte“, die Eigenschaften der nassen Platte und nannte die für diesen Zweck geeigneten Körper „*Präservative*“.

Die ältere photographische Literatur, besonders in den fünfziger und sechziger Jahren, aber auch zu Anfang der siebziger Jahre, ist voll von Berichten über Präservative, unter denen ganz unglaubliche Körper figurieren, deren Effekt man aber, wie wir im folgenden sehen werden, meistens in einer einzigen Rubrik unterbringen kann. In *der* Tat genügen, um die Durchlässigkeit des Kollodiums beim Trocknen

zu „präservieren", fast alle einigermaßen hygroskopischen oder leichtlöslichen Körper, von denen besonders die leichtzerfließlichen Nitrate des Zinks und des Magnesiums, ferner Glyzerin u. a., zuerst ihre Anwendung fanden[1]. Auch die von Abbé Desprats[2]) im Jahre 1855 entdeckte Eigenschaft, daß durch einen geringen Zusatz von Harz zum jodierten Kollodium die Platte für den Trockenprozeß geeignet wird, scheint auf einer bloßen Erhaltung der Durchlässigkeit des Bildträgers zu beruhen, indem sich die Menge des Zusatzes nach der Zähigkeit des Kollodiums richten soll.

Überblicken wir die weiteren zahllosen „Präservative", so kann man dieselben in drei Klassen einteilen:

a) Substanzen, welche die Permeabilität erhalten, aber vom chemischen Standpunkte keine besonders hervorragende Verwandtschaft zu den Halogenen besitzen: Albumin, Gelatine, Gummiarabikum, Dextrin etc.

b) Substanzen, die man als Absorptionsmittel für Jod und Brom ansehen kann und die gleichzeitig wegen ihrer physikalischen Eigenschaften auch die Durchlässigkeit des Kollodiums erhalten. Der vorzüglichste Vertreter dieser Gruppe ist das Tannin, ferner auch Gallussäure, Gerbstoffe, Ferrocyankalium etc.

c) Dekokte aus allen möglichen Naturprodukten, die alle das gemeinsame haben, daß sie Zucker oder gummiartige Substanzen, zum Teil aber auch noch Körper enthalten, die

[1]) S. Eders Handbuch, 8. Heft, 2. Aufl., p. 518.
[2]) Eder a. a. O. p. 527.

man als der Klasse b) angehörig bezeichnen kann. Hierhin gehören: Tee, Kaffee, Bier, Tabak, Hopfen etc.

Meine Versuche betreffs der verschiedenen Präservative erstreckten sich zunächst auf die meist verwendeten Jodbrom-Kollodionschichten, die nach dem Silbern in dem bekanntlich vorher mit Jodsilber zu sättigenden Silbernitrat 1/4 Stunde in fließendem Wasser gewaschen und dann mit dem „Präservativ“ übergossen und getrocknet wurden. Zur Herstellung des „jodierten“ Kollodions benützte ich eine erprobte Vorschrift aus E. Vogels Taschenbuch (10. Aufl., pag. 172). Entwickelt wurde mit dem saueren Metol-Silberverstärker, fixiert in einer Lösung von 2 % Cyankalium + 5 % Natriumsulfit. Zum Vergleiche der Empfindlichkeit wurden Streifen der Kollodium-Trockenplatten unter geeigneten Negativen bei diffusem Tageslichte belichtet. Bei Vergleichsversuchen mit nassen Platten wurden dieselben stets als gleiche Hälften einer Bildfläche nebeneinander in der Kamera belichtet.

Es ergab sich zunächst das wichtige Resultat, daß die „Präservative“ Gelatine (0·3 %), Gummi arabikum (5 %), Tannin (5 %) und Gallussäure (kaltgesättigte Lösung) keine mit Sicherheit festzustellende, untereinander verschiedene Empfindlichkeit zur Folge hatten; auch die Harz-Trockenplatte differiert nicht in ihrer Empfindlichkeit. Die verschiedene Permeabilität der verschiedenen Präservative bedingt allerdings wohl eine etwas verschieden schnelle Entwicklung, die besonders bei dem Gelatinepräservativ hervortritt, welches die Hervorrufung immer etwas langsamer gestaltet. Von einer größeren Sensibilisierung durch Tannin und Gallussäure infolge einer Halogenabsorption kann bei diesem Ver-

suche aber kaum die Rede sein. Ein spezieller Vergleich zwischen den „Präservativen“ Zucker, Kaffee und Tee zeigte, daß die letzten beiden Substanzen, deren Gerbstoffgehalte man zum Teile ihre Sensibilisatorenwirkung zuschreiben wollte, gar nichts vor dem Zucker voraus haben, und dem Zucker wird wohl kaum ein Chemiker ein besonders starkes Halogenabsorptionsvermögen zuschreiben.

Es geht also aus diesen Versuchen hervor, daß bei Jodbromsilber-Badeplatten, die nach dem Silbern gewaschen werden, die sogenannten Präservative oder Sensibilisatoren außer der oben S. 11 u. f. besprochenen Schutzwirkung nur den Zweck haben, die Permeabilität des Kollodiums zu erhalten; man kann also in diesem Falle nicht von Sensibilisatoren im Sinne H. W. Vogels reden. Bei all diesen Versuchen ist zu berücksichtigen, daß eine etwas verschieden rasche Permeabilität und damit verschiedene Entwicklungsgeschwindigkeit nicht mit einer verschiedenen Empfindlichkeit verwechselt werden darf; durch die verschieden rasche Eintrocknung der Präservative gestalten sich die Verhältnisse z. B. auch etwas anders, wenn man die Vergleichsversuche direkt nach dem Trocknen oder später, z. B. zwei Tage nachher, anstellt. Auch die vielfach sich widersprechenden Angaben der älteren Literatur über den verschiedenen Charakter (Gradation) der Platten mit verschiedenen Präservativen können meines Erachtens alle durch das verschieden rasche Durchdringungsvermögen der Schichten erklärt werden. Will man deshalb genau im Sinne der Sensibilisatorentheorie stichhaltige Resultate erzielen, so ist die Empfindlichkeit der mit den verschiedenen Sensibilisatoren übergossenen Platten sofort im nassen Zustande vorzunehmen, und man erhält dann z. B. bei Tannin und Gummi, resp. ohne jeden Überguß, in bezug auf die Empfindlichkeit genau dasselbe

Resultat. Die Verwechslung der bloß „präservierenden", d. h. porenoffenhaltenden mit der „sensibilisierenden", d. h. halogenabsorbierenden oder empfindlichkeitssteigernden Wirkung verschiedener Körper tritt bei Bromsilber leicht dadurch ein, daß dieses leichter zu reduzierende Haloid beim Eintrocknen, z. B. mit Tannin, besonders nach längerem Aufbewahren der Platten, schon Spuren Schleier geben und auch dadurch eine höhere Empfindlichkeit vortäuschen kann.

Diese Beobachtung machte bezüglich des mit freiem Silbernitrat präparierten Bromsilberkollodiums bereits H. W. Vogel[1]); ich erhielt dieses Resultat jedoch auch mehrfach bei Platten, die nach dem Silbern in Bromkaliumlösung gebadet und dann mit Tannin eingetrocknet waren.

Eine einwandsfreie Feststellung der Wirkung der Sensibilisatoren nur während des Belichtungsprozesses kann sich also nur auf die Wirkung derselben auf der noch nassen Platte stützen. Bezüglich dieser Anwendung der Sensibilisatoren bei Bromsilberkollodium findet sich bereits eine Notiz von Fr. Wilde[2]) aus dem Jahre 1877, die genau das bereits angibt, was ich bezüglich Bromsilbergelatine wie Kollodiumemulsion in mehreren Arbeiten nachwies. Der genannte Forscher sagt in einer Abhandlung über Bromsilberemulsions Trockenplatten: „Sämtliche Präservative, die ich versuchte, verminderten, auf der nassen Schicht appliziert, die Lichtempfindlichkeit derselben ganz bedeutend." Wilde erhielt auch mit dem Tanninpräservativ keine empfindlichere Schicht als mit Eiweiß und Gelatine, er erwähnt nur die verschiedene Gradation der Bilder, die aber nicht überraschend ist.

[1]) Photographische Mitteilungen, Bd. 13, p. 30; Eders Handbuch, 2. Aufl., 8. Heft, p. 522.

[2]) Photographische Mitteilungen 1877/78, Bd. 14, p. 128.

1871 sprach Schultz-Sellak[1]) dieselbe Ansicht bezüglich der Jodsilberplatte aus: „Die sogenannten Sensibilisatoren sind bei nassen Platten ohne allen Einfluß.“ Auch Russel[2]) fand bereits, daß nach dem Abwaschen des Tannins von der sensibilisierten Platte eine größere Empfindlichkeit vorhanden sei, als wenn das Tannin vollständig auf der Platte verbleibe; er schiebt allerdings die Verringerung der Empfindlichkeit auf eine „retardierende“ Wirkung des Tannins während der Entwicklung.

Der oben zitierten Angabe von Schultz-Sellak trat H. W. Vogel entgegen, indem er bei der Prüfung der Sensibilisatorenwirkung reines Jodsilber benützte. Es war schon lange bekannt und wird auch in den ältesten Abhandlungen von Vogel[3]) wiederholt betont, daß das mit Überschuß von Silbernitrat erhaltene Jodsilber empfindlich, das bei Jodsalzüberschuß entstehende Jodid dagegen lichtunempfindlich sei. Schnauß hatte geradezu zwischen zwei ganz verschiedenen Jodsilberarten, dem + AgJ und dem — AgJ, unterschieden. Carey Lea[4]) stellte allerdings fest, daß daß bei Überschuß von JK gefällte Jodsilber zwar sehr wenig empfindlich, aber keineswegs ganz unempfindlich sei.

In seiner Entgegnung auf die Behauptung von Schultz-Sellak wendet nun H. W. Vogel[5]) Jodsilber-Kollodiumplatten an, die nach dem Silbern und

---

[1]) Photographische Korrespondenz 1871, pag. 180.

[2]) Photographische Korrespondenz 1867, pag. 70.

[3]) S. besonders in den Arbeiten von Reißig über das latente Bild auf Jodsilber, Photographische Korrespondenz 1866 u. 1867, u. a. 1866, pag. 89, auch Photographische Mitteilungen 1865, Aprilheft, S. 19.

[4]) Photographische Korrespondenz 1866, pag. 91.

[5]) Photographische Korrespondenz 1871, pag. 180.

Auswaschen noch in einer Jodkaliumlösung gebadet werden. Solche Platten sind in der Tat ganz außerordentlich wenig empfindlich und werden durch „Sensibilisatoren“, wie z. B. durch das Tannin, außerordentlich in ihrer Empfindlichkeit gesteigert. Durch indifferentere Körper, wie Gummi und Gelatine, werden sie, wie vorauszusehen war, nicht empfindlicher als zuvor.

Die Wirkung von Halogen absorbierenden Körpern, als deren Typus das Tannin gelten kann, auf das zuletzt mit Jodkalium behandelte, dann allerdings wieder ausgewaschene Jodsilber ist in der Tat die charakteristischste Sensibilisatorenwirkung im Sinne der Vogelschen Theorie. Bei Bromsilber-Kollodiumbadeplatten, die nach dem Silbern mit Bromkalium behandelt, dann mit Tannin etc. übergossen und noch naß exponiert worden, tritt keinerlei Sensibilisatorenwirkung auf, sondern es gestalten sich die Verhältnisse hier ebenso wie bei Gelatine- und Kollodiumemulsion, die mit Bromsalzüberschuß hergestellt waren.

Auch das gesilberte und dann ausgewaschene Jodkollodium wird z. B. durch Tannin und Ferrocyankalium sensibilisiert, wenn die Wirkung hier auch bei weitem nicht so auffallend ist, wie bei der nachher noch in Jodkaliumlösung gebadeten Schicht. Besonders auffallend ist bei reinem Jodsilberkollodium die außerordentlich stark sensibilisierende Wirkung des überschüssigen Silbernitrates, das bei Jodbromkollodium die Empfindlichkeit nur auf das Zwei- bis Dreifache steigert und bei reinen Bromsilberschichten[1]), soweit nur der Belichtungsmoment in Frage kommt, sogar oft entgegengesetzt wirkt.

---

[1]) S. Photographische Korrespondenz 1902, pag. 701, und 1903, pag. 174.

Wenn bei der „kornlosen" Bromsilber-Emulsion für das Lippmannsche Farbenverfahren, wie wir oben (S. 25) sahen, Silbernitrat die Empfindlichkeit stark erhöht, so ist dies ein durch die außerordentlich große Oberfläche des Korns derartiger Emulsionen bedingter Ausnahmefall.

Bei Chlorsilber- und Chlorbromsilbergelatine wirken Halogen absorbierende Körper wie bei Bromsilber, d. h. sie verringern die Empfindlichkeit. Es wurden bei Chlorbromsilber versucht Tannin, Hydrochinon, Nitrit, Sulfit, bei reiner Chlorsilbergelatine Nitrit und Tannin. Ferrocyankalium setzt sich mit Chlorsilber zu dem schon von Hunt (Eders Handbuch, 2. Aufl., 6. Heft, pag. 57) als lichtunempfindlich erkannten Ferrocyansilber um.

Die empfindlichkeitssteigernde Wirkung der Sensibilisatoren, die beim direkten Anlaufen im Lichte an allen drei Halogeniden des Silbers zu beobachten ist, beschränkt sich also, soweit das latente, entwicklungsfähige Bild in Frage kommt, auf das Jodsilber. Auch Jodsilber-Kollodiumemulsion, sowie auch Jodsilbergelatine, beide mit überschüssigem Jodid bereitet, erfahren durch die Gegenwart jodabsorbierender Körper eine ganz enorme Empfindlichkeitssteigerung. Das alte Argument, die Gelatineplatten erführen deswegen keine Steigerung der Empfindlichkeit durch andere Sensibilisatoren, weil die Gelatine bereits ein sehr starker Sensibilisator sei, wird durch das Verhalten der Jodsilbergelatine ebenfalls entkräftet. Besonders Ferrocyankalium, dessen Sensibilisatorenwirkung schon früher mehrfach als hervorragend erkannt wurde, steigerte die Empfindlichkeit von Jodsilbergelatine-Trockenplatten ganz außerordentlich. Die Jodsilbergelatineplatten wurden bei diesen Versuchen in 2 % igen Lösungen der Sensi-

bilisatoren gebadet und getrocknet. Ferrocyankalium ist nicht nur dem Tannin, der Gallussäure, dem Nitrit und Sulfit, sondern auch dem Silbercitrat (1 % $AgNO_3$ + 1 % Zitronensäure) überlegen; bei Tannin mag die Gerbung störend mitwirken, bei Nitrit und besonders bei Sulfit ist die Oxydationsmöglichkeit sehr leicht gegeben. Die mit Ferrocyankalium behandelten Jodsilbergelatineplatten sind relativ sehr hochempfindlich und geben sehr klare und kräftige Bilder bei physikalischer Entwicklung.

Wir haben also in den vorstehenden Untersuchungen feststellen können, daß zwischen den übereinstimmenden und einwandfreien Versuchen der älteren Autoren und meinen Befunden kein direkter Widerspruch besteht, indem die Sensibilisatorentheorie von Vogel nur Gültigkeit für das Jodsilber[1]) hat und die Übertragung des Gesetzes auf Bromsilber unstatthaft ist.

Bezüglich der Bromsilber-Emulsionen, sowohl in Gelatine wie in Kollodium, hatten meine früheren Versuche[2]) durchweg ergeben, daß halogenabsorbierende Körper zwar alle die direkte Schwärzung im Lichte außerordentlich befördern, daß aber die Abspaltung der geringen Menge von Brom, wie sie bei der „normalen" Belichtung mit nachfolgender Entwicklung eintritt, durch die „Sensibilisatoren" nicht unterstützt wird. Über den interessanten Einfluß des Wassers bei der Wirkung der chemischen Sensibilisatoren vergleiche man Kapitel LV meines Zyklus[3]): „Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge."

[1]) Sich widersprechende Angaben in der Literatur auf diesem Gebiete mögen auch oft ihre Erklärung in einem wechselnden Verhältnisse von Jod- zu Bromsilber finden.

[2]) Photographische Korrespondenz 1903, S. 25.

[3]) Photographische Korrespondenz 1906, S. 436.

Die hohe Empfindlichkeit der Gelatinetrockenplatte hat man nun nach dem Vorgange H. W. Vogels lange durch die Eigenschaft der Gelatine als eines vermeintlichen Sensibilisators erklärt, zumal da man fand, daß Gelatine Brom binden kann.

Bei der Reaktionsträgheit derartiger organischer Körper, wie der Gelatine, wäre es aber von vornherein sehr unwahrscheinlich, daß die Neigung, Halogen aufzunehmen, an die anderer Körper, wie der Alkalien, des Sulfits, Nitrits, Silbernitrats und ähnlicher als „Sensibilisatoren“ anzusehenden Substanzen heranreichte. Vom Standpunkte des Chemikers wäre also a priori anzunehmen, daß jene Körper bessere „Sensibilisatoren“ sein müßten als die Gelatine. Meine Überlegung erwies sich bei der experimentellen Prüfung als vollkommen zutreffend. Kollodiumplatten wurden nach gründlichem Abspülen mit Wasser mit 1 % iger Gelatinelösung übergossen und neben einer Kontrollplatte exponiert. Bei der Hervorrufung zeigte sich, daß der Gelatineüberzug eine etwas langsamere Entwicklung bedingt, doch findet man, wenn man dieses Moment in Betracht zieht, daß die Empfindlichkeit durch den Gelatineaufguß in keiner Weise gesteigert ist. Die Prüfung der Gelatine in ihrer Wirkung bei direkter Schwärzung erwies erst recht deutlich die Richtigkeit meiner Annahme. Ein Gelatineaufguß auf die Kollodium-Emulsionsplatte bewirkt ein kaum merkliches stärkeres Anlaufen auch bei sehr langer Belichtung, während eine mit Nitrit benetzte Platte in wenigen Minuten ganz intensiv anlief. Die Hypothese von der Gelatine als „Sensibilisator“ von außerordentlicher Wirkung ist also eine jeder Begründung entbehrende, die man daher zur Erklärung der Rolle des Bindemittels nicht heranziehen kann.

Gerade weil auch spezifisch halogenabsorbierende Körper eine Beschleunigung der Halogenabspaltung zwar in einem relativ spätern Belichtungsstadium herbeiführen, für die geringe Lichtwirkung aber, die bei der normalen photographischen Exposition mit nachfolgender Entwicklung allein maßgebend ist, keinerlei Beschleunigung des photochemischen Effektes bewirken, wird man ganz allgemein eine „Sensibilisatorenwirkung" der organischen Kolloide, welche das Bindemittel der Emulsionen bilden, von der Hand weisen können.

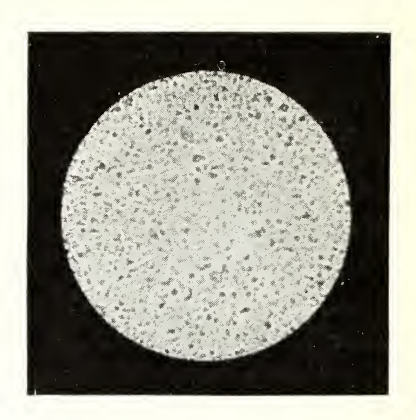


Fig. 1.

Jodsilber in Gummi emulgiert. Vergrößerung 1000fach.

Einige wichtige Anhaltspunkte über die Rolle des Bindemittels in den Emulsionen lieferten meine Untersuchungen [1]) über das Quecksilberjodid, welche deutlich zeigten, daß die Gegenwart der verschiedenen Bindemittel schon im Momente der Erzeugung der Emulsion für die Bildung der Modifikation des Halogenids ausschlaggebend ist. Die eklatante Regel,

[1]) Eders Jahrb. f. 1903 S. 30, auch Zeitschr. f. wiss. Phot. I S. 50.

daß das Quecksilberjodid in Gelatine stets die sehr wenig empfindlich gelbe, in Gummilösung unter gleichen Bedingungen dagegen stets die hochempfindliche rote Modifikation liefert, veranlaßte mich zu weiteren Studien über den Einfluß der verschiedenen Kolloide auf andere Halogenide.

Zunächst ergaben ammoniakalische Emulsionen von Jodsilber, einerseits in Gelatine, andererseits in Gummiarabikum erzeugt, eine vollkommene Analogie

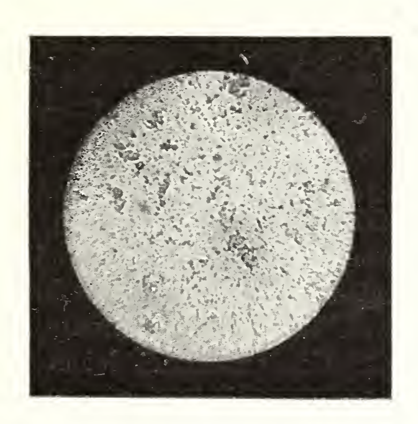


Fig. 2.
Jodsilber in Gelatine emulgiert. Vergrößerung 1000fach.

zu den Jodiden des Quecksilbers in bezug auf die Lichtempfindlichkeit. Ein irgendwie erkennbarer Farbenunterschied zeigt sich bei den Jodsilberemulsionen nicht, doch erwies sich die Lichtempfindlichkeit der in Gummi erzeugten Jodsilberemulsionen jener der in Gelatine gebildeten[1]) um das 60—100fache über-

[1]) Nach der Emulgierung, respektive der Digestion, wurden bei allen Vergleichsemulsionen, von denen hier die Rede ist, entsprechende Mengen konzentrierter Gelatinelösung zugegeben, so daß in der gewaschenen Emulsion gleiche Gelatinemengen vorhanden waren.

legen. Es wurden bei diesen Vergleichsversuchen zahlreiche Variationen in Konzentration[1]), Temperatur, Digestionszeiten, sowie auch Gummiarten verschiedener Provenienz versucht, und bei allen ergab sich die außerordentlich viel höhere Empfindlichkeit der in Gummi erzeugten Emulsion.

Was das Korn des Jodsilbers bei den in verschiedenen Medien unter gleichen Verhältnissen erzeugten Emulsionen anlangt, so zeigt dasselbe sich bei den Gummiemulsionen im Durchschnitt gröber (bei 1000facher Vergrößerung) als bei der Gelatineemulsion; es unterscheidet sich aber besonders durch die viel regelmäßigere Verteilung der Körner. Das Jodsilber scheint in Gelatine sich leicht teilweise flockig, in Gummi dagegen durchweg körnig sich zu bilden, wie die beiden Mikrophotogramme in Fig. 1 und 2 zeigen. Die Neigung, sich in Gummi leichter und regelmäßiger zu emulgieren als in Gelatine, zeigt das Jodsilber bereits makroskopisch bei der Herstellung der Emulsion. Während in Gelatine anfänglich leicht flockige Ausscheidungen bemerkbar sind, die sich erst gegen Ende des Zusatzes der (ammoniakalischen) Silberlösung zu verteilen scheinen, zeigte sich diese Erscheinung bei meinen Gummiemulsionen niemals.

Mehrfache genaue Wiederholungen der Emulgierungsversuche von Bromsilber[2]) in Gummi, resp. Gelatine, ließen derartige Verschiedenheiten auch bei mikroskopischer Betrachtung nicht erkennen, doch war die Lichtempfindlichkeit der in Gelatine erzeugten

---

[1]) Die geeignetste Konzentration bei diesen Emulsionen ist eine 5—10 %ige Lösung des Kolloides, wie denn auch das rote HgJ_2 in seiner reinsten Form erhalten wird, wenn die Gummilösung nur etwa 10%ig ist.

[2]) Photographische Korrespondenz 1903, p. 710.

Bromsilberemulsion stets 4—5mal höher als die der Gummiemulsion.

Jodsilber-Kaseïn zeigt gegenüber der analog hergestellten Gelatineemulsion noch weniger als den 200. Teil der Empfindlichkeit, Quecksilberjodür, in Gelatine erzeugt, war 3—4mal so empfindlich als die in Gummi erzeugte Emulsion; Chlorsilber, in Gummi emulgiert, zeigte wiederum eine 2—3fache höhere Empfindlichkeit, als wenn es in Gelatine emulgiert wurde [1]).

Von weiteren Versuchen sei hier noch erwähnt, daß Albumin (frisches Hühnereiweiß) Quecksilberjodid in der gelben Form liefert; wenn man zuerst das Jodkalium und alsdann die Sublimatlösung stark verdünnt zugibt, so gelingt es, ohne Koagulation des Albumins eine homogene Emulsion zu erhalten. Eigentümlich und von dem Verhalten in Gelatine und Gummi abweichend ist die Tatsache, daß HgJ_2, in Dextrin erzeugt, in den verschiedenen Modifikationen auftritt, je nachdem man zuerst das Jodsalz oder das Quecksilberchlorid zugibt. Im ersteren Falle entsteht bei Anwendung einer 25 % igen Lösung von Dextrin die gelbe, im letzteren die rote Form. Die „Tragkraft" des Dextrins ist nicht groß; in verdünnteren Lösungen erhält man keine Emulsion, auch darf man nur wenig (ca. 10 % HgJ_2 auf das trockene Bindemittel berechnet) in Anwendung bringen, da sonst „Ausfall" erfolgt. Jodsilber ließ sich in Dextrin zu keiner befriedigenden Emulsion verteilen.

---

[1]) Es sei noch ausdrücklich erwähnt, daß alle diese Parallelversuche mehrfach wiederholt wurden, um Zufälligkeiten, wie sie bei der Herstellung von Emulsionen, besonders in kleineren Quantitäten, unterlaufen können, auszuschalten.

Es zeigt diese Versuchsserie also den außerordentlichen Einfluß des Bindemittels auf die Entstehung der lichtempfindlichen Körper bereits im Momente der Emulsionserzeugung, wodurch die Annahme der anderen unbewiesenen Einflüsse des kolloidalen Mediums, wie z. B. eine Reduktionswirkung bei der Reifung, entbehrlich gemacht wird. Ob man bei den Halogeniden des Silbers die von Stas angenommenen, aber neuerdings mit Recht vielfach bezweifelten Modifikationen gelten lassen oder die Verschiedenheiten im photographischen Verhalten durch bloße Verschiedenheit in der Korngröße und in der Verteilung erklären will: immerhin liegtbeim Jodsilber eine vollkommene Analogie zum Quecksilberjodid vor, dessen zwei Modifikationen anerkannt werden. Der enorme Einfluß des emulgierenden Mediums auf die Empfindlichkeit ist beim Jodsilber so gut vorhanden wie beim Quecksilberjodid, obgleich die veränderte spektrale Lichtabsorption beim Jodsilber sich nicht wieder findet. Das Korn beider Halogenide ist größer bei den in Gummi emulgierten Formen, indessen erscheint es sehr fraglich, ob man lediglich hierdurch den großen Unterschied in der Empfindlichkeit erklären kann, da ja die Korngröße bei den im Handel befindlichen Bromsilberplatten auch bei annähernd gleicher Lichtempfindlichkeit stärker variiert als wie es beispielsweise die oben reproduzierten Jodsilberemulsionen zeigen.

Die ganzen Verhältnisse bei den verschiedenen Emulsionen drängen offenbar zu der Anschauung, daß auch bei den relativ grobkörnigen Emulsionen eigentümliche Adsorptionsverhältnisse ähnlich wie wir sie S. 20 u. f. bei den kolloidalen Lösungen studierten, herrschen müssen. Nach dieser Richtung geben die eingehenden Untersuchungen von G. Quincke Anhaltspunkte, über die dieser Forscher ein kurzes

Referat in Eders Jahrbuch für 1905 S. 3 u. f. veröffentlichte. Nach Quincke hat man es in den Bromsilber-„Körnern" nicht mit reinem Bromsilber, sondern mit einem „Schaum" zu tun, einer Emulsion, in der sich die kolloidalen Teilchen zusammengeballt haben. „Die auf Glasplatten erstarrten Bromsilbergelatineschichten sind steife Gallerte mit halb oder ganz erstarrten Schaumwänden von ölartiger wasser-

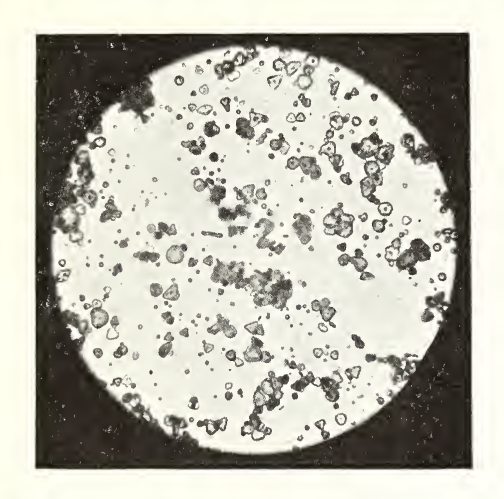


Fig. 3.

armer und AgBr-reicher Leimlösung A, die sich in einer wasserreichen und AgBr-ärmeren Leimlösung B ausgeschieden hat. In den Schaumwänden und besonders in den Kanten der Schaumwände liegen Blasen, Kugeln und Schaumflocken aus der erwähnten Leimlösung A, die gewöhnlich als „Körner" bezeichnet werden. Der Prozeß des „Reifens" besteht in einem längeren Erwärmen einer trüben Lösung von Bromsilberleim, wobei die kleinen schwebenden Teilchen zu größeren Schaumflocken, größeren Körnern, ver-

einigt werden. Nach dem analogen Verhalten anderer trüben Lösungen geschieht die Flockenbildung durch periodische Ausbreitung einer fremden Flüssigkeit C an der flüssigen Oberfläche der schwebenden Teilchen. Die kleinen Körner aus AgBr-reicher Leimlösung sind also beim Reifungsprozeß mit einer fremden Flüssigkeitsschicht C bekleidet und zu größeren Kugeln, Blasen und Schaumflocken vereinigt worden."

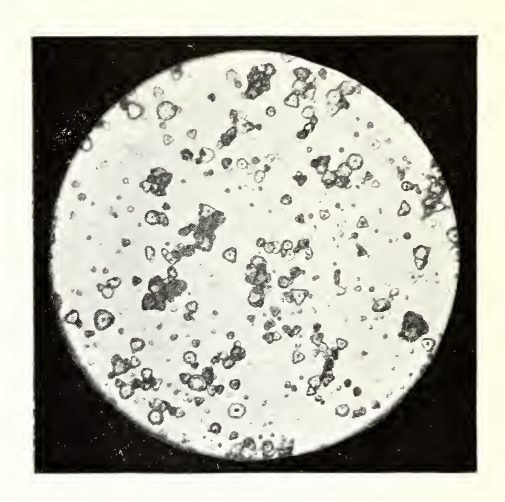


Fig. 4.

Dafür, daß die Körner der Emulsionen nicht aus reinem Bromsilber, sondern aus „ölartigem Bromsilberleim" (nach Quincke) bestehen und also eine Struktur besitzen, sprechen Versuche von V. Bellach[1]), welcher fand, daß sich manchmal die Korngröße beim Trocknen verringert.

So beobachtete er in einer Emulsion nach Eder nach mehrtägigem Trocknen eine Zusammenziehung

[1]) S. Zeitschr. f. wiss. Phot. (1905) S. 355.

von 0,67 $\times$ 10^{-5} qmm bis auf 0,57 $\times$ 10^{-5} qmm. Es muß hier jedoch in Betracht gezogen werden, daß man bei Emulsionen mit unverkennbar krystallinischem Korn vielleicht nicht eine Durchsetzung des Bromsilbers mit Gelatine wird annehmen können.

Zahlreiche Bromsilber-Trockenplatten des Handels zeigen aber ausgeprägt krystallinische Struktur des Bromsilbers, wie die Figuren 3—5 zeigen, während

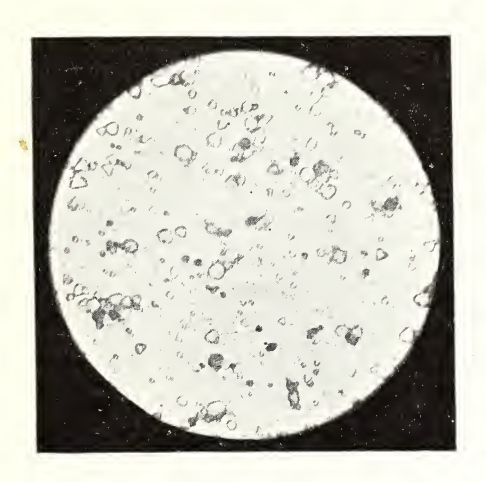


Fig. 5.

andere (Figuren 6—8) eine mehr kugelige Kornform haben. Krystallinische Bromsilber-Emulsionen erhält man am leichtesten durch Emulgieren in neutraler und recht konzentrierter Lösung bei großem Bromid-Überschuß, hoher Temperatur (Kochen) und bei Gegenwart von nur wenig Gelatine, so z. B. wenn man zu einer Lösung von 100 ccm 2 %iger Gelatine + 28 g Bromkalium 20 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser bei 70° beider Lösungen zufügt und 15—30 Minuten kocht. Das wichtigste zur Erzeugung krystallinischen

Kornes ist nach meinen Versuchen die Abwesenheit von Ammoniak, denn in der angegebenen Vorschrift wie bei zahlreichen anderen Parallelversuchen verhinderte die Verwendung von Silberoxyd-Ammoniak stets die Krystallbildung, womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß unter den vielen möglichen andern Verhältnissen die Entstehung der Krystallstruktur stets an diese Bedingung geknüpft wäre. Von wesent-

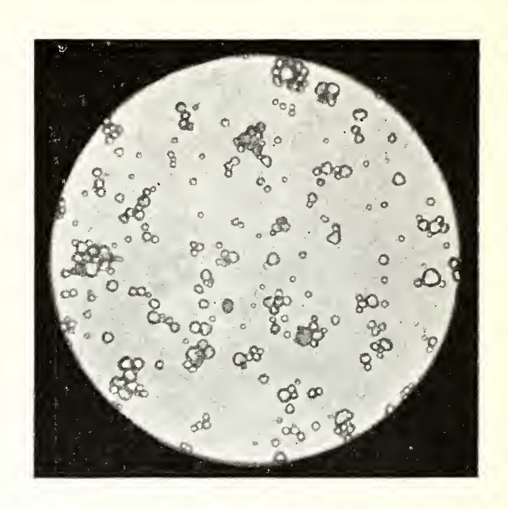


Fig. 6.

licher Bedeutung für die Erforschung der Vorgänge beim Reifen dürften auch weitere Fortschritte der Erkenntnis der Natur der Gallerten werden. „In den Lösungen der Kolloide liegen viel einfachere Verhältnisse vor wie in den Gallerten," sagt Zsigmondy[1]), und „erst, wenn wir über die Kolloide selbst genügend Aufschluß bekommen haben, wird die

---

[1]) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, Vorwort S. IV.

Theorie sich erfolgreich mit den der direkten Beobachtung unzugänglichen feinsten Strukturen von Gallerten befassen können."

Über das Wesentliche des Reifungsprozesses bei den hochempfindlichen Emulsionen sind wir also durchaus noch nicht im Klaren. Die Bedingungen für den Reifungsprozeß, die sich bei den kolloidalen Emulsionen relativ durchsichtig gestalten, sind bei den

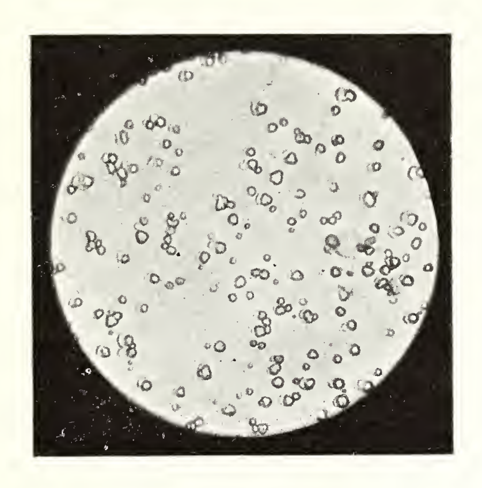


Fig. 7.

grobkörnigeren Emulsionen durchaus noch nicht in ein einheitliches System zu bringen. Kolloidale Emulsionen lassen sich nur bis zu einer relativ geringen Empfindlichkeit (und Korngröße!) steigern, und es ist bekannt, daß das Anfangsstadium des Emulsionsprozesses, die Verhältnisse, unter denen das Bromsilber ausgefällt wird, von größerer Bedeutung sind als die weitere Fortführung des Reifungsprozesses. Man hat auch frühzeitig und vielfach die Möglichkeit einer Reduktion des Bromsilbers durch die Gelatine

als ein Hauptmoment der Reifung ansehen wollen. Hierüber wird bei Besprechung der Schleierbildung weiter unten (S. 128 u. f.) eine Diskussion eingeflochten werden. Alles in allem ist die Theorie des Reifungsprozesses hochempfindlicher Emulsionen, welcher die Empfindlichkeit bis auf die zwanzig- bis dreißigtausendfache im Verhältnis zu der einer Lippmann-Emulsion steigern läßt, noch ein Problem und die

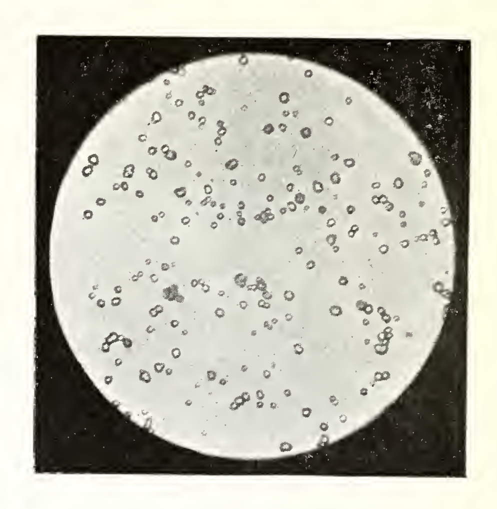


Fig. 8.

Emulsionsmacherei nach wie vor noch ein Werk fast reiner Empirie.

Der Reifungsgrad oder die Korngröße tritt in einer ganz anderen Weise als bei den Emulsionen mit Entwicklung bei den Auskopierprozessen in die Erscheinung.

Eine im Frankfurter „Verein zur Pflege der Photographie und verwandter Künste“ erfolgte Diskussion über die Frage: „Warum wird Zelloidinpapier im

Lichte schwarz, die doch viel höher empfindliche Trockenplatte aber nicht?“ gab mir die Anregung zu einigen Versuchen über die direkte photochemische Veränderung der Silberhalogenide. Die gestellte Frage ist in oberflächlicher Weise leicht zu beantworten, bei genauerer Betrachtung bietet sie aber mehrere Probleme, die nur durch neue Versuche einer Lösung zugeführt werden konnten. Auch gewöhnliche Trockenplatten färben sich sehr intensiv, sowie ein Bromabsorptionsmittel zugegen ist, andererseits wird auch Chlorsilber „schwarz“, wenn auch kein überschüssiges Silbersalz zugegen ist. Zweifellos ist also eine der Ursachen des Unterschiedes zwischen Trockenplatte und Auskopierschicht das typisch verschiedene Verhalten von Chlor- und Bromsilber. Da nun aber aller Wahrscheinlichkeit nach auch der außerordentlich große Unterschied der Korngrößen, einerseits bei der grobkörnigen Bromsilberplatte, andererseits den außerordentlich feinkörnigen Auskopierschichten, eine Rolle in dem photochemischen Verhalten spielen mußte, habe ich nach dieser Richtung meine Studien gelenkt. Es kam mir hierbei zunächst nur auf annähernd vergleichbare Korngrößen an, genauere Untersuchungen würden sich nur mit außerordentlich starken Vergrößerungsmitteln anstellen lassen. Die mehr oder minder große Opazität ziemlich feinkörniger Emulsionen gibt dem geübten Auge hinreichenden Anhalt, um erhebliche Korngrößenunterschiede auch ohne Hilfe des Mikroskopes zu erkennen. Als Vergleichsemulsion diente mir eine Chlorsilber-Kollodium-Emulsion, deren Rezept in anderem Zusammenhange unten S. 67 angegeben ist. Ersetzt man in dieser Vorschrift die Lithiumchloridlösung durch eine äquivalente Menge von Strontiumbromid (36,7 ccm einer 10 % igen alkoholischen Lösung), so erhält man

eine zwar homogene, aber erheblich grobkörnigere (opakere) Emulsion als mit Chlorsilber. Setzt man die Zitronensäure vor der Bromidlösung zu, so resultiert wohl eine etwas feinere Emulsion, doch ist sie noch erheblich gröber als die Chlorsilber-Emulsion. Annähernd vergleichbar in der Opazität werden die Emulsionen, wenn man erst das Strontiumsalz zum Kollodium, dann die Zitronensäure und erst dann das Silber zusetzt. Man kann zu den Vergleichen auch noch eine Chlorsilber-Emulsion von etwas gröberem Korn heranziehen, indem man sie erst etwas reifen läßt, ehe man die Zitronensäure zufügt. Man beobachtet nun, wenn man die Emulsionen auf Glas gießt und dem direkten Tageslicht aussetzt, daß bei annähernd gleicher Korngröße das Bromsilber in seiner direkten Schwärzung im Anfang dem Chlorsilber wohl überlegen ist, daß aber die Chlorabspaltung viel weiter geht und stets bei Chlorsilber eine intensivere Schwärzung erzielt werden kann. Es ist also eine spezifische Eigenschaft des Chlorsilbers, daß es auch in Gegenwart des Chlor absorbierenden Silbernitrates viel weiter Halogen abspaltet als ein Bromsilber gleicher Korngröße.

Bromsilber ist für den Auskopierprozeß schon sehr häufig versucht worden, zuerst wohl 1839 von Fox Talbot[1]), der ebenso wie Becquerel (Eder a. a. O.) schon fand, daß AgBr-Papier empfindlicher als AgCl-Papier sei. Auch Vérignon[2]), der zuerst Chlorbromsilberpapier mit Silberüberschuß herstellte, fand, daß Brom das Papier empfindlicher mache, desgleichen zeigen dies die Tabellen von Marktanner-

---

[1]) Eder, „Ausführl. Handb. der Phot.“ 1887, Heft 12, S. 5, „Die Kopierverfahren mit Silbersalzen“.

[2]) Eder a. a. O. S. 7.

Turneretscher. Das Chlorid wurde aber später allgemein als das beste Silbersalz für den Auskopierprozeß erkannt (Eder a. a. O. S. 7). In neuerer Zeit wurde noch wiederholt das Bromsilber auch im Auskopierprozeß verwendet. Bromsilberpapier, mit Nitrit sensibilisiert und von Eder hergestellt, wurde von Pater Kissling[1]) zu seinen photometrischen Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Lichtintensität auf die Vegetation verwendet. Auch Andresen[2]) verwendete mit Nitrit sensibilisiertes Bromsilberpapier zur Herstellung seiner farbenempfindlichen „Normalpapiere“. Eder[3]) selbst untersuchte auch das Andresensche Bromsilber-Nitrit-Rhodaminpapier näher und konstatierte eine Überlegenheit über das analog hergestellte AgCl-Papier. Angeregt durch diese Arbeiten, versuchten die Herren A. und M. G. Foucaut[4]) noch einmal im Jahre 1904 Stimmung für ihr sogen. „direktes Bromsilber“ („Gélatino-bromure d'Argent à Noircissement direct“) zu machen. Die Autoren schreiben nichts Näheres über die Herstellungsweise ihres Papiers, schließen aber aus sensitometrischen Vergleichen auf eine vierfach höhere Empfindlichkeit als bei Chlorsilber. Zweifellos ist diese höhere Empfindlichkeit des Bromsilbers stets zu konstatieren, nur sind die Chlorsilberschichten immer überlegen, sobald es sich um intensive Schwärzungsgrade handelt.

Wie das Chlorsilber dem Bromsilber im Auskopierprozeß in bezug auf den praktischen Gesamteffekt stets überlegen ist, weil es in der Hauptsache

---

[1]) Eders Jahrbuch für 1896, S. 436.

[2]) Eders Jahrbuch für 1899, S. 148.

[3]) Ebenda, 1903, S. 300; „Phot. Korresp.“ 1902, S. 507.

[4]) „Bull. Soc. Franç. Phot.“ 2. Serie, 1904, Bd. 20, S. 255.

auf die Erzielung des erforderlichen Schwärzungsgrades ankommt, so hat auch eine Reifung des Chlorsilberkornes nur bis zu einem gewissen Grade einen praktischen Wert. Gereifte Chlorsilber-Emulsionen, die man besonders leicht erhält, wenn man die die Reifung verhindernde Zitronensäure[1]) im Anfang fortläßt und erst nach der Erreichung der gewünschten Korngröße zufügt, laufen im Anfang außerordentlich viel rascher an als die feinkörnigen Emulsionen. Die Anlauffarbe der gereiften Emulsionen ist mehr blau bis blaugrau, während die ungereiften mehr rötliche Nuancen haben. Diese Veränderung der Anlauffarbe von rot bis blau war bei meinen Versuchen unter sonst gleichen Bedingungen stets zu konstatieren, womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß alle weniger empfindlichen Emulsionen rötlich, höher empfindliche aber bläulich anlaufen müssen.

Auch Lainer[2]) erwähnt, daß schon die Lagerung des Papiers, manchmal um nur 24 Stunden, genüge, um einen roten Anlaufton einer Chlorsilber-Kollodiumemulsion in blau umzuwandeln; auch Ammoniakräucherung führt nach Lainer ein rot kopierendes Papier in ein blau anlaufendes über. Lainer beobachtete, daß durch die Ammoniakräucherung meistens die Brillanz des Papieres leidet und daher dieser Prozeß nicht zu empfehlen sei. Wahrscheinlich wird durch die Behandlung mit Ammoniak das Chlorsilberkorn vergröbert und durch die Steigerung der Empfindlichkeit auch die Gradation erheblich beeinflußt. Aus

[1]) Der auffallende Einfluß der Zitronensäure (Salpetersäure wirkt nicht so!) in Kollodium-Emulsionen tritt nur bei Silberüberschuß ein; auch bei Bromsilber-Kollodium mit Silberüberschuß war die analoge Wirkung der Zitronensäure zu konstatieren.

[2]) Eders Jahrbuch für 1896, S. 197.

den umfangreichen Untersuchungen von Valenta[1]), besonders den Tabellen desselben über die Kopierpapiere des Handels, geht andererseits hervor, daß die Anlauffarbe nicht immer in Parallele zu bringen ist mit der Empfindlichkeit der Papiere, daß vielmehr noch andere Momente mitspielen. Bei den Auskopierpapieren bereitet auch die schon beim Negativprozeß schwer zu beantwortende Frage: „Was ist eigentlich, praktisch gesprochen, Empfindlichkeit?“, noch erheblich größere Schwierigkeiten, da ja die Bestimmung des „Schwellenwertes“ ganz unzulänglich ist.

Bei meinen sämtlichen Chlorsilber-Kollodiumemulsionen, auch solchen, die außerordentlich lange gereift waren, zeigte sich, daß die Empfindlichkeit für die schwächeren Lichteindrücke und damit auch die Länge der Gradationsskala mit der Vergrößerung des Kornes zwar außerordentlich zunimmt, daß aber über ein gewisses, ziemlich geringes Maß der Reifung hinaus die Intensität der größtmöglichen Schwärzung nicht entsprechend wächst, „die Schichten arbeiten zu flau“. Bei der außerordentlichen Verschiedenheit der Anlauffarbe kann man hier übrigens nur annähernd Intensitäten vergleichen. Ebensowenig wie Bromsilber oder gereiftes Chlorsilber eine wesentliche Verbesserung des Auskopierprozesses erreichen läßt, eignet sich nach meinen Versuchen eine Chlorbromsilber-Emulsion (aus gleichen Molekülen AgBr und AgCl mit Silberüberschuß in Kollodium emulgiert). Auch solche Emulsionen sind, wie schon Vérignon (a. a. O.) fand, zwar im Anfang wieder außerordentlich empfindlicher als analog hergestellte reine Chlorsilberschichten an-

[1]) Eders Jahrbuch für 1896, S. 242.

nähernd gleicher Korngröße, doch tritt auch hier die bei reinem Chlorsilber so leicht zu erzielende tiefe Schwärzung nicht ein; die Anlauffarbe solcher Schichten von Chlorbromsilber war ein unschönes Braun.

Daß die Verschiedenheit der Korngröße eine so erhebliche Rolle spielt, daß die Vernachlässigung dieses Momentes zu ganz falschen Ansichten über die photochemischen Reaktionen verführen kann, geht bereits aus früheren Versuchen von mir aufs deutlichste hervor. So hatte ich bereits vor Jahren[1]) auf Grund einiger Reaktionen mit ausgefälltem Chlorsilber die sensibilisierende Wirkung des Silbernitrats überhaupt bezweifelt. Neuere Wiederholungen meiner damaligen Versuche bestätigten mir, daß in der Tat aus konzentrierterer wässeriger Lösung ausgefälltes Chlorsilber weder durch Silbernitrat noch durch Ammoniak in seiner photochemischen Zersetzung erheblich beschleunigt wird, daß aber die Sensibilisatorenwirkung dieser beiden Körper auf das charakteristischste hervortritt, sobald man das fein verteilte Chlorsilber einer Emulsion verwendet. Vergl. auch oben S. 24/25.

Wenn man hiermit die Tatsache vergleicht, daß das sehr feinkörnige angelaufene Chlorsilber durch Salpetersäure ausgebleicht wird, während das grobkörnige so indifferent ist, daß es, wie schon Carey Lea und Bothamley[2]) angaben, auch unter Salpetersäure anläuft, so wird man zu der sehr plausiblen Vorstellung geführt, daß die Wirkung der chemischen Sensibilisatoren in ganz besonderem Maße

---

[1]) „Phot. Korresp." 1901, S. 224; Lüppo-Cramer: „Wissensch. Arbeiten", Halle a. S. 1902, S. 87.

[2]) Eders Jahrbuch für 1891, S. 416.

von der Korngröße des Halogenids abhängen muß, weil die Sensibilisatoren ihre Wirkung doch nur an der Oberfläche ausüben können.

Es lassen sich Untersuchungen über die rein chemischen Vorgänge im Auskopierprozeß also auch nur unter Benutzung des feinkörnigen emulgierten Chlorsilbers anstellen.

II.

Zur Kenntnis der photochemischen Veränderung der Silberhalogenide. — Photohaloid, Subhaloid, latentes Bild.

Wie wir im ersten Kapitel sahen, existiert das Bromsilber, vom colloidalen an bis zum hochempfindlichen der modernen Porträtplatte, in allen möglichen Korngrößen, welche auch für das chemische Verhalten von großer Bedeutung sind. Es ist deshalb notwendig, eine Diskussion über das alte Problem des latenten Lichtbildes zunächst mit neuen Ergebnissen über den Einfluß der Korngröße auf die photochemische Veränderung der Silberhalogenide einzuleiten.

Bekanntlich wird das Bromsilber gewöhnlicher hochempfindlicher Trockenplatten nach dem Anlaufen im Lichte bis zu einer mehr oder weniger starken Färbung durch konzentrierte Salpetersäure nicht sichtbar verändert. Auf dem Verhalten des latenten Bildes sowohl wie des direkt sichtbar gefärbten Bromsilbers gegen Salpetersäure basiert in der Hauptsache die Annahme, daß bei der Belichtung kein metallisches Silber, sondern Subhaloid entstehe, und jede Änderung in unseren Anschauungen über jene Salpetersäurereaktion ist also von der fundamentalsten Wichtigkeit.

Unsere neuere Fachliteratur ist sich in wenigen Punkten so einig wie darüber, daß das direkt ge-

schwärzte Bromsilber durch Salpetersäure nicht entfärbt wird. So schreibt Eder[1]) in seinem Handbuche: „Direkt geschwärztes Bromsilber gibt nach Vogel an Salpetersäure kein, nach Carey Lea dagegen beträchtliche Mengen Silber ab. Wenn auch letzteres tatsächlich der Fall ist, so wird jedenfalls die Dunkelfärbung des im Lichte zersetzten Bromsilbers durch Salpetersäure nicht beseitigt, somit ist Subbromid vorhanden.“ Der Verfasser[2]) konstatierte ebenfalls mehrfach die außerordentliche Widerstandsfähigkeit (selbst beim Kochen!) des Schwärzungsproduktes des Bromsilbers gegen konzentrierte Salpetersäure.

Die im folgenden zu beschreibenden Versuche zeigen, daß jene Widerstandsfähigkeit des Belichtungsproduktes des Bromsilbers gegen Salpetersäure nur bedingt richtig ist, daß es lediglich auf die Korngröße des Bromsilbers ankommt, ob ein in Salpetersäure unlösliches oder leicht lösliches Produkt bei der direkten Schwärzung entsteht, daß also die Subhaloidtheorie nach wie vor revisionsbedürftig ist.

Sehr feinkörnige, also auch wenig empfindliche Bromsilbergelatineplatten, z. B. in zitronensaurer Lösung bei Vermeidung der Reifung hergestellte Emulsionen, die gegenüber reiner Chlorsilbergelatine nur eine fünffach höhere Empfindlichkeit zeigten, ebenso auch sogenannte kornlose Bromsilberemulsionen, wie man sie für das Lippmannsche Farbenverfahren verwendet, wurden teils trocken, teils unter Wasser, wie auch unter 2 % igen Lösungen von Natriumnitrit und Silbernitrat bis zu verschiedenen Graden der Schwärzungen bei den verschiedenen Versuchsserien

---

[1]) Eder, Handbuch der Photographie, II. Aufl., II. Heft, p. 175 u. f.

[2]) Photographische Korrespondenz 1901, p. 351; 1903, p. 97.

Stunden und Tage lang belichtet. Unter allen Bedingungen und bei jedem Grade der Schwärzung wurde die sichtbare Schwärzung durch konzentrierte Salpetersäure völlig ausgebleicht. Angenehmer als Salpetersäure wirkt 2 % ige Chromsäure; auch eine angesäuerte Lösung von Ammoniumpersulfat verrichtet dieselben Dienste. Bei den meisten Versuchen habe ich die Chromsäure verwendet, da Vergleichsversuche zeigten, daß die drei genannten Oxydationsmittel zwar alle gleich wirken, indem sie das angelaufene grobkörnige Bromsilber gewöhnlicher Trockenplatten auch bei zwölfstündiger Behandlung unverändert lassen[1]), bei den feinkörnigen Platten aber in wenigen Minuten das Silber herauslösen, indes wirkt die Chromsäure am raschesten und sie bedarf keiner Härtung der Gelatineschicht.

Während also grobkörniges Bromsilber nach der Insolation beständig gegen Oxydationsmittel ist, bleicht die Schwärzung sehr feinkörniger Schichten mit der größten Leichtigkeit aus. Schichten mittlerer Korngröße zeigen ein zwischen beiden Extremen liegendes Verhalten. So Bromsilberkollodium - Emulsion und Gelatine-Emulsion, wie sie für die Herstellung von Diapositiven Verwendung finden. Die Schwärzungen auf diesen Platten (die Kollodiumplatten sind unter Wasser zu belichten, damit sie nicht eintrocknen) werden durch die Oxydationsmittel zwar deutlich, aber unvollständig ausgebleicht; läßt man sie aber unter Sensibilisatoren, z. B. Nitrit, anlaufen, so zeigt sich ein auffallender Unterschied: die intensive

[1]) Bei sehr langer Belichtung getrockneter, mit Nitrit sensibilisierter hochempfindlicher Platten konnte ich manchmal eine allerdings sehr geringe Verminderung der Dichte nach dem Behandeln mit CrO_3 und darauffolgendem Fixieren gegenüber der Dichte nach bloßem Fixieren beobachten.

Schwärzung verschwindet in der Chromsäure bis auf den Rest, der nicht stärker ist als bei den gleich lange unter Wasser belichteten Platten; das Nitrit scheint also auch bei diesen Emulsionen die Abspaltung des Broms bis zu Metall bewirken zu können, während es diesen Effekt bei sehr grobem Korn nicht erreichen kann. Es mag hier gleich dem naheliegenden Einwande begegnet werden, daß alle chemischen Reaktionen naturgemäß bei feinerem Korn leichter verlaufen. Aber dieselbe Chromsäure, dieselbe Salpetersäure, dasselbe Persulfat, welche auch das grobe Korn entwickelter Negative in wenigen Minuten auflösen, lösen die direkte Schwärzung bei dem grobkörnigen Bromsilber auch nicht nach Tagen; es kann hier also wohl nicht von einer Rolle der Korngröße bei der Reaktion mit den Lösungsmitteln die Rede sein, sondern der Unterschied muß sich bei der photochemischen Zersetzung des Bromsilbers herausstellen. Im übrigen ergibt sich die Richtigkeit der angedeuteten Anschauung aus späteren Ausführungen in diesem, sowie besonders im Nachtrags-Kapitel.

Als ich nach diesen Versuchen mit Bromsilber zu dem Chlorsilber überging, erwartete ich eine viel leichtere Abspaltung des Chlors bis zu Metall, da ja die direkt sichtbare Veränderung bei AgCl zweifellos weiter geht als bei AgBr und für die Zersetzung des AgCl bis zu Metall ja auch schon Versuche von Guntz u. a. vorliegen. Die Versuche ergaben indes, daß zur Zersetzung des AgCl bis zur Metallabscheidung ein noch erheblich feineres Korn notwendig ist als beim Bromsilber.

Chlorsilbergelatine, die analog den oben verwendeten äußerst feinkörnigen Bromsilberemulsionen hergestellt war und, wie bereits erwähnt, etwa den fünften Teil der Lichtempfindlichkeit derselben besaß, wurde wieder

trocken, unter Wasser, unter Nitrit und unter Silbernitrat bis zu verschiedenen Schwärzungsgraden belichtet.

Die Sensibilisatoren Silbernitrat und Nitrit (letzteres nur bei getrockneten Platten) bewirken, wie bekannt, eine viel raschere und intensivere Schwärzung, die auch nach primärem Fixieren sich zeigt. Legt man aber die unsensibilisierten und die außerordentlich viel stärker geschwärzten sensibilisierten Platten nach dem Anlaufen und Auswaschen in die Chromsäurelösung, so gehen zwar alle Platten zurück, jedoch die unter den Sensibilisatoren bis auf denselben Grad wie die reine Chlorsilberschicht. Durch die Gegenwart der Sensibilisatoren wird also wieder mehr Ag gebildet· Es bleibt aber auf allen Chlorsilberplatten ein beträchtlicher, in Chromsäure wie in Salpetersäure unlöslicher Rückstand, das sogenannte Subchlorid. Wie schon diese Chlorsilberemulsion, so zeigen noch bedeutend feinkörnigere Emulsionen, z. B. solche, wie sie als „kornlos“ bezeichnet und für das Lippmannsche Farbenverfahren verwendet werden, daß das Chlorsilber ein bedeutend feineres Korn besitzen muß, um bei der Belichtung nur Silber zu bilden, als wie dies das Bromsilber verlangt. Solche „kornlose“ Chlorsilberemulsionen bildeten beim Anlaufen auch stets ein teilweise gegen Oxydationsmittel beständiges Produkt, auch Verwendung von Zitronensäure bei der Emulgierung hatte hierauf keinen Einfluß.

Da nun aber sowohl Chlorsilberkollodium-Emulsion wie auch Chlorsilbergelatine in der Form, wie sie für Auskopierpapier verwendet werden, nach jedem Grade der Schwärzung im Lichte durch Chromsäure und Salpetersäure sofort fast vollständig ausgebleicht werden, so mußte nach weiteren Gründen gesucht werden, warum sich das Chlorsilber in den von mir oben verwendeten Formen so wesentlich anders verhält

als das feinkörnige Bromsilber. In der Gegenwart der organischen Silbersalze oder Säuren bei den Auskopieremulsionen konnte der Unterschied nicht begründet sein, da auch nach gründlichem Auswaschen vor der Belichtung sowohl Celloidin- wie „Aristo"-Papier des Handels, sowie auch selbst hergestellte Emulsionen dieser Art die Schwärzung im Lichte durch Chromsäure so gut wie vollständig zerstören ließen. Das Korn der Auskopieremulsionen ist eben noch viel feiner als das der in den oben geschilderten Versuchen verwendeten Chlorsilberemulsionen, was an der mehr oder weniger großen Opazität solcher Emulsionen leicht erkennbar ist.

Als Gelatinesilberzitrat-Emulsion benützte ich eine alte Vorschrift von Abney[1]), für Celloidinemulsion die folgende: Zu 250 cm³ 4%igem Kollodium wurde zuerst eine Lösung von 12 g Silbernitrat in 12 cm³ Wasser + 50 cm³ Alkohol, dann 18 cm³ einer 7%igen alkoholischen Lithiumchloridlösung und dann 25 cm³ einer 10%igen alkoholischen Zitronensäurelösung gegeben. Stellt man eine Vergleichsemulsion ohne Säure her, so bemerkt man schon nach kurzem Stehen, daß die Zitronensäure einen außerordentlichen, das Wachstum des Kornes verhindernden Einfluß ausübt. Dieser Unterschied macht sich bei längerem Stehen (z. B. nach 15 Stunden) noch mehr bemerklich und bleibt auch nach Wochen noch erhalten. Schon dieser Einfluß der Zitronensäure bei Celloidinemulsionen dokumentiert sich in dem Verhalten der Silberlösungsmittel gegen das Produkt der photochemischen Zersetzung des Chlorsilbers: die mit Zitronensäure hergestellte feinkörnigere Emulsion bildet bei der Belichtung viel vollständiger Silber. Hierbei ist die Säure oder die Gegenwart des Silberzitrats selbst nebensächlich, denn

---

[1]) Eders Handbuch, 4. Aufl., 1890, Bd. III, p. 419.

auch nach dem Auswaschen der auf Glasplatten ausgegossenen Emulsionen bleibt das Verhältnis bestehen. Übrigens ist der große Einfluß der Zitronensäure auf das Kornwachstum bei analogen Gelatineemulsionen nicht bemerkbar, vielmehr scheint hier der Einfluß auf die Viskosität der Gelatine eine entgegengesetzte Wirkung auszuüben.

Als Gesamtresultat aus meinen zahlreichen Versuchen mit Chlorsilberemulsionen ergibt sich mit Sicherheit, daß das Chlorsilber, um bei der Belichtung in der Hauptsache Silber zu bilden, außerordentlich fein sein muß, und zwar noch erheblich feiner, wie es das Bromsilber verlangt. Die Sensibilisatoren befördern zwar die weitergehende Zersetzung zu Metall, aber auch sie vermögen den Zerfall nur dann bis zur fast ausschließlichen Bildung von Silber zu beschleunigen, wenn das Korn eine gewisse sehr geringe Größe nicht überschreitet.

Mehr noch als über Bromsilber finden sich über Chlorsilber und seine Zersetzung im Lichte viele Angaben in der Literatur, die sich, wie erklärlich, teilweise widersprechen, weil oft mit Chlorsilber sehr verschiedener Korngröße gearbeitet wurde. Eder[1]) schreibt: „Das angelaufenene Chlorsilber enthält kein Metall, wie Fischer, Wetzlar, H. W. Vogel und Carey Lea zeigten, weil Salpetersäure kein Silber auszieht; reines Metall soll sich nur beimengen bei sehr langer Belichtung, bei Gegenwart von Silbernitrat sowie von organischen Substanzen.“ Hier ist einzuschalten, daß, wenn das Korn nur fein genug ist, jene Bedingungen nicht erfüllt zu sein brauchen, um doch in jedem Stadium der Belichtung metallisches Silber zu bilden. Einen Hinweis auf die Bedeutung

---

[1]) Eders Handbuch, II. Aufl., II. Heft, p. 175 u. f.

der „feinen Verteilung" bei der Schwärzung des Chlorsilbers lieferte schon Hitchcock[1]). Dieser Forscher ging von der Überlegung aus, daß bei allen vor ihm angestellten Versuchen die Lichtwirkung nur eine oberflächliche war und er legte daher bei seinen Versuchen hauptsächlich Gewicht auf die feine Verteilung des Halogenids, indem er dasselbe aus sehr verdünnten Lösungen niederschlug. Hitchcock fand, daß bei langer Belichtung das AgCl zu Metall gespalten wird. Nach demselben Autor[2]) löst Salpetersäure eine dem Chlorverlust entsprechende Silbermenge. In seiner weiteren Arbeit: „Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber" gibt Hitchcock[3]) an, daß bei der Belichtung „ein Gemisch von Silber und Chlorsilber" entstehen kann. Eder[4]) stellte hingegen einen interessanten Versuch mit zwei Chlorsilbergelatineplatten an, wovon die eine entwickelt, die andere nur bis zur deutlichen Dunkelfärbung belichtet war. In Salpetersäure löste sich nur die Schwärzung der ersten, nicht die der zweiten Platte, woraus Eder den Schluß auf die Entstehung von Subchlorid bei der Belichtung zieht.

Während sich also über die photochemische Zersetzung von Chlor- und Bromsilber widersprechende Angaben finden, die aber alle durch die Verschiedenheit der Korngröße erklärt werden können, wurde bezüglich des Jodsilbers die Angabe von H. W. Vogel[5]), das Salpetersäure das gebräunte Jodsilber bleicht, anscheinend niemals bestritten. In der Tat scheint sich die Reihe Chlor-Brom-Jodsilber auch in der Weise

---

[1]) Eders Jahrbuch für 1891, p. 416.
[2]) Eders Jahrbuch für 1892, p. 301.
[3]) Eders Jahrbuch für 1893, p. 85,
[4]) Eders Handbuch, V. Aufl., Bd. III, p. 721.
[5]) Eders Handbuch, II. Aufl., 2. Heft, p. 178.

fortzusetzen, daß das Jodsilber auch bei beträchtlicher Korngröße bei der Belichtung nur Metall bildet, wenn auch Vogel a. a. O. hinzusetzt, „ohne aber Metall aufzulösen“. Jedenfalls wurden Jodsilbergelatineplatten, deren Korn in der Größenordnung des Kornes hochempfindlicher Bromsilberplatten rangierte, nach mehrstündigen Anlaufen im Tageslichte unter 3⁰/₀ iger Silbernitratlösung bis zu intensiv brauner Farbe durch Chromsäure momentan völlig ausgebleicht. Selbst das ausgefällte, unter Silbernitrat angelaufene Jodsilber wird durch Chromsäure bedeutend aufgehellt, wenn auch nicht gänzlich ausgebleicht.

Der im Vorstehenden gewonnene Ausblick, daß bei der Belichtung der Silberhalogenide bis zur direkten Schwärzung doch vielleicht nicht ein Subhaloid, sondern Metall entstehen könnte, dessen Verhalten gegen Salpetersäure usw. durch die Art seiner Verteilung in dem Halogenidkorn bedingt sein könnte, führte mich auf die Untersuchung der analogen Verhältnisse bei den Quecksilberoxydulverbindungen, speziell beim Quecksilberbromür. Es stellte sich hierbei heraus, daß das Quecksilberbromür, bei dem nach Lage der Dinge das photochemische Zersetzungsprodukt nur Quecksilber sein kann, von der Größe des Bromürkorns, durch dessen Zersetzung es entstand, ebenso abhängig ist wie das Schwärzungsprodukt von Brom- oder Chlorsilber[1]) von deren Korngröße. Dieser Befund deutet ebenfalls darauf hin, daß zur Erklärung der Widerstandsfähigkeit des photochemischen Schwärzungsproduktes der Silberhalogenide gegen Oxydationsmittel auch die Annahme von Subhaloiden entbehrlich sein könnte.

Bevor wir die chemisch-physikalischen Reaktionen

[1]) Details hierüber s. Photogr. Korrespondenz 1906, S. 78.

der direkt sichtbaren photochemischen Veränderungen der Silberhalogenide weiter diskutiren, erscheint es notwendig, die Anfangsstadien des photochemischen Prozesses mit in Betracht zu ziehen, wie sie sich bei dem latenten Bilde äußern.

Daß das latente, entwicklungsfähige Bild viel beständiger gegen chemische Agentien ist als das direkt sichtbare Schwärzungsprodukt, geht aus mehreren Reaktionen hervor. So wird das direkt sichtbare Bild auf Jodsilbergelatine durch Wasser sofort ausgebleicht, während das entwicklungsfähige Bild nur sehr langsam abgeschwächt wird[1]). Dasselbe fand ich[2]) beim Quecksilberjodür, welches bei seiner Fähigkeit zur außerordentlich intensiven direkten Schwärzung das Phänomen besonders eklatant erscheinen läßt. Das instruktivste und interessanteste Experiment lieferte aber in dieser Richtung die Quecksilberjodid-Gelatine[3]). In ihrer gelben Form, mit Nitrit sensibilisiert und bis zur direkten Sichtbarkeit des Bildes unter einem Negativ belichtet, verlor die Platte im Metol-Soda-Entwickler zuerst den direkt sichtbaren Eindruck, um dann erst sich neu zu entwickeln! Dieselbe eigenartige Reaktion läßt sich auch bei Quecksilberjodür und bei Quecksilberbromür beobachten. Allerdings darf man für das leicht reduzierbare Bromür keinen Rapidentwickler verwenden, da in diesem Falle die Reduktion so momentan eintritt, daß das vorübergehende Verschwinden der direkten Schwärzung infolge der Wasserreaktion nicht in Erscheinung tritt. Bei Verwendung eines verdünnten Eisenentwicklers erhielt ich jedoch das Phänomen bei Quecksilberbromür ganz deutlich, wenn auch nicht in

---

[1]) Photographische Korrespondenz 1904, p. 404.
[2]) Photographische Korrespondenz 1903, p. 617.
[3] Photographische Korrespondenz 1904, p. 403.

so augenfälliger Weise wie bei Quecksilberjodid. Wie ich oben bereits betonte, ist wieder das Verhalten des Quecksilberbromürs für die Theorie des latenten Bildes, auch auf Bromsilber, von der größten Bedeutung, da hier nur Quecksilber, kein wirklich existierendes oder hypothetisch mögliches Zwischenprodukt angenommen werden kann.

Die Silberhalogenide zeigen nun insofern völlige Analogie zu den Quecksilberverbindungen, als das latente Bild auch auf solchen Emulsionen gegen Salpetersäure, Chromsäure etc. äußerst widerstandsfähig ist, deren direkt sichtbare Schwärzung durch dieselben Agenzien völlig ausgebleicht wird. So gaben die oben zur Untersuchung herangezogenen wenig sensiblen Emulsionen ein latentes Bild, welches sich nach 15 Minuten langer Behandlung mit derselben Chromsäure, die die direkte Schwärzung in einer Minute völlig zerstörte, und darauffolgendem Fixieren[1]) physikalisch hervorrufen ließ und welches gegenüber einer Kontrollplatte nur eine partielle Abschwächung zeigte. Ich verweise hierbei auf meine Untersuchung[2]) „Über Zerstörung des latenten Bildes, und Entwicklungsverhinderung“ wonach nur die physikalische Entwicklung nach primärem Fixieren einen stichhaltigen Entscheid über das Vorhandensein von Entwicklungskeimen liefern kann.

Die außerordentliche Widerstandsfähigkeit des latenten Bildes gegen Salpetersäure ist eine allgemein bestätigte Tatsache. Nun hatte ich vor Jahren daraus, daß sich das primär fixierte latente Bild (auf Bromsilber-Kollodium-Emulsion) durch alle Silber

---

[1]) Stets folgte auf das Chromsäurebad ein Bisulfitbad, da sonst leicht Spuren von CrO_3 Komplikationen herbeiführen könnten.

[2]) Photographische Korrespondenz 1905, p. 323.

lösenden Agentien zerstören ließ, den Schluß gezogen, daß nach dem Fixieren metallisches Silber zurückbleibe. Hierüber entspannen sich Meinungsverschiedenheiten in der Literatur, die Eder[1]) in seiner klassischen Studie „Über die Natur des latenten Lichtbildes“ dadurch schlichtete, daß er durch photometrische Bestimmungen den bedeutenden Einfluß der wirkenden Lichtmenge auf das Verhalten des primär fixierten Bildes gegen Salpetersäure nachwies.

Ist nun auch dieser Einfluß der Lichtmenge zweifellos von großer Bedeutung, so ist es doch wohl noch mehr die Korngröße der verwendeten Emulsionen. Wenn man nämlich die sehr feinkörnigen Gelatine-Emulsionen, die den Untersuchungen über die direkte photochemische Schwärzung zu Anfang dieses Kapitels zugrunde lagen, auf das Verhalten ihres primär fixierten latenten Bildes gegen Chromsäure prüft, so findet man, daß dasselbe leicht und vollständig zerstört wird, und zwar auch bei sehr starken Überexpositionen. Bei gereiften Schichten hingegen ist auch das primär fixierte latente Bild sehr widerstandsfähig gegen Chromsäure. In Übereinstimmung mit der größeren Widerstandsfähigkeit der direkten Schwärzung des Chlorsilbers gegen Oxydationsmittel ist auch das kurz belichtete Bild noch hartnäckiger gegen die Zerstörung durch Chromsäure und Salpetersäure als bei Bromsilber. So hinterläßt Celloidinpapier nach sehr starkem Auskopieren (dann erst auswaschen!) bei der Behandlung mit Chromsäure oder Salpetersäure sogar noch ein schwach direkt sichtbares Bild, welches sich physikalisch verstärken läßt, ja selbst wenn man primär fixiert und dann mit

[1]) Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXIV, Abt. IIa, 1905; auch Photogr. Korresp. 1905, pag. 423 u. f.

CrO_3 behandelt, bleiben direkt sichtbare und der Verstärkung zugängliche Bildspuren.

Die außerordentlich große Widerstandsfähigkeit des latenten Bildes im Gegensatz zu der leichten Zerstörbarkeit der direkt sichtbaren photochemischen Veränderungen bei den Halogeniden des Silbers sowohl wie des Quecksilbers könnte Anlaß zu der Hypothese geben, daß die Substanz des latenten Bildes eine von der des direkten Schwärzungsproduktes qualitativ, chemisch verschiedene sei. Wie wenig Berechtigung diese Annahme hat, ergeben Untersuchungen auf einem scheinbar entfernter liegenden Gebiete, nämlich über die Substanz des entwickelten photographischen Bildes.

Daß bei der Entwicklung der Bromsilbergelatine außer Silber noch ein Zwischenprodukt, sogenanntes Halbbromsilber oder Subbromid, entstehe, ist bereits von Luther[1]) angenommen worden und dieses hypothetische Zwischenprodukt wurde von dem Verfasser[2]) isoliert und eingehend studiert. Es stellte sich hierbei heraus, daß Salpetersäure, Chromsäure und Persulfat zwar das metallische Silber eines fertigen Negativs auflösen, dabei aber einen gelbbraunen Rückstand in erheblicher Menge hinterlassen, der sich auch bei längster Einwirkungsdauer als indifferent gegen jene Oxydationsmittel erweist. Die Reaktionen dieses Körpers beweisen aufs deutlichste, daß derselbe aus Silber und Brom besteht. Er wird nämlich durch Bromwasser oder Joddampf ausgebleicht und das so offenbar entstandene Brom- resp. Jodsilber löst sich glatt in Thiosulfat, andererseits deutet die Lichtempfindlichkeit, welche durch Nitrit als Sensibilisator

[1]) Luther, Die chemischen Vorgänge in der Photographie, Halle 1899, S. 69.

[2]) Photogr. Korrespondenz 1903, S. 272, 1905, S. 319.

erhöht wird, auf den Bromgehalt des Entsilberungsproduktes hin. Durch Entwickler wird das Produkt nicht etwa reduziert, was allein schon mit Sicherheit beweisen würde, daß in dem Körper kein Subhaloid vorliegt, denn daß aus den Subhalogenverbindungen des Silbers sich unter dem Einflusse des Entwicklers alsbald metallisches Silber bilden müsse, kann man mit Ostwald[1]) ohne Zweifel annehmen.

Die Untersuchung weiterer Reaktionen der Negativsubstanz drängte zu wichtigen Schlußfolgerungen.

1. Kaliumpermanganat in 0·2%iger Lösung; nachher Entfernung des Mangansuperoxydhydrates durch Baden in Bisulfitlösung. Die neutrale Lösung hinterläßt auch bei zweistündiger Einwirkung ein deutliches Bild, wie die Chromsäure. Säuert man mit nicht zu viel Schwefelsäure (2 cm³ H_2SO_4 sp. G. 1·8 auf 1 Liter 0·2%ige Lösung) an, so bleibt ebenfalls ein sichtbares Bild. Erhöht man das Säurequantum auf das Fünffache, so bleibt zwar kein sichtbares Bild, doch läßt sich das Bild vollständig und kräftig wieder physikalisch entwickeln.

3. Ferricyankalium (in 5%iger Lösung) bleicht das Negativ in 10 Minuten völlig zu weißem Ferrocyansilber. Nach gründlichem Auswaschen in Thiosulfat fixiert, bleibt ein deutlich sichtbares gelbes Bild, schwächer als nach der Behandlung mit Chromsäure. Selbst bei 12stündiger Einwirkung geht die Umwandlung der Negativsubstanz nicht merklich weiter, Daß Ferricyankalium bei Gegenwart von Thiosulfat (Farmerscher Abschwächer) alles Silber herauslöst, so daß auch nicht mehr physikalisch entwickelt werden kann, beschrieb ich Photogr. Korresp. 1905, S. 322.

[1]) Ostwald, Grundriß d. allgem. Chemie 3. Aufl. Leipzig 1899, S. 500.

3. Kupferchlorid bleicht das Negativ rasch aus. In Thiosulfat verschwindet das sichtbare Bild, doch läßt sich dasselbe, auch wenn die Chlorierung 12 Stunden dauerte, vollständig wieder physikalisch hervorrufen.

4. Chlorierung des Negativs mit Bichromat + Salzsäure (nach Eders Vorschrift: 1 Teil Kal. bichrom., 3 Teile HCl sp. G. 1·19 + 100 Teile Wasser); Badedauer bis zu 2 Stunden, dann waschen, baden in Bisulfit und fixieren des weißen Chlorsilberbildes: es bleibt ein schwach, aber deutlich sichtbares Bild zurück, welches sich bis zur völligen Dichte physikalisch verstärken läßt. Auch bei stärkerer Konzentration (10 g Bichromat, 200 Wasser, 25 cm^3 HCl sp. G. 1·19) änderte sich hieran nichts.

5. Überführung des Negativs in Bromsilber durch zweistündiges Baden in gesättigtem Bromwasser. Die ganze Schicht färbt sich intensiv gelb, wird aber leicht durch Baden in Bisulfit geklärt. Das rein weiße Bromsilberbild löst sich glatt in Thiosulfat und läßt sich auch, wenn die Operationen bei Ausschluß aktinischen Lichtes vorgenommen wurden, nicht mehr entwickeln. Wurde bei Tageslicht gearbeitet, so blieb, wie erklärlich, auch nach dieser Prozedur ein entwickelbares Bild.

6. Überführung des Negativs in Jodsilber durch Baden in einer Lösung von Jod in Jodkalium, Bisulfitbad, dann Fixierung in Thiosulfat: keine entwickelbare Bildspur, auch nicht, wenn Tageslicht bei den Reaktionen Zutritt hatte.

7. Wie Farmerscher Abschwächer zerstört auch Ferricyankalium + Cyankalium jede entwickelbare Bildspur. Der Cerisulfat-Abschwächer (s. Eders Jahrb. f. 1900, p. 430) hinterläßt hinwiederum einen erheblichen, direkt sichtbaren Rückstand auch bei stundenlanger Einwirkung auf Negative.

Wir sehen also, daß weder die Oxydation mit saurer Permanganatlösung, noch die Überführung in Ferrocyanid, noch die Chlorierung mit naszierendem Chlor oder mit Kupferchlorid imstande ist, die Substanz des Negativs gänzlich in eine lösliche Form überzuführen, daß dagegen Bromierung und Jodierung, ferner gleichzeitige Gegenwart eines Bromsilberlösungsmittels und von Ferricyankalium eine vollständige Umwandlung der Substanz des Bildes herbeiführen.

Ein kleiner Zufall kam mir bei meinen weiteren Untersuchungen zu Hilfe, der auf die, wie mir scheint, richtige Deutung der oben beschriebenen Reaktionen führte.

Der bei der Entsilberung eines Negativs mit Chromsäure hinterbleibende Rückstand bleibt in Thiosulfat unveränderlich. Bei einer Untersuchung in anderem Zusammenhange beobachtete ich jedoch zu meiner Verwunderung, daß jener Rückstand im stark sauren Fixierbade (50 g Thiosulfat, 200 Wasser, 10 g Kaliummetabisulfit) sich in 20 — 30 Minuten völlig weglöste und nach 1 bis 2 Stunden auch die physikalische Entwicklung nicht mehr möglich war. Gegen neutrales Thiosulfat sowie Fixierlösungen, welche neutrales Sulfit enthalten, endlich auch gegen Bisulfitlösung für sich allein erwies sich aber jener Rückstand stundenlang beständig. Dieses Verhalten von Thiosulfat + Bisulfit brachte mich in gleichzeitiger Berücksichtigung der oben beschriebenen Reaktionen, wonach eine gänzliche Umwandlung der Bildsubstanz leicht eintritt, sowie ein Bromsilberlösungsmittel zugegen ist, auf den Gedanken, ob nicht in der Mischung Thiosulfat + Bisulfit das letztere die Rolle des Silberauflösungsmittels spielen könnte. Zur Prüfung dieser Vermutung mußte untersucht werden, ob in Gegenwart von Bromsilber lösenden Agenzien nicht

vielleicht schon schwache Säuren die Substanz des durch Chromsäure, Salpetersäure etc. entsilberten Negativs auflösen könnten. Für diese Reaktionen erwies sich Thiosulfat wegen seiner Zersetzlichkeit durch Säuren ungeeignet[1]), doch lieferten Rhodansalze ein vorzügliches Mittel. 10 % ige Rhodanammoniumlösung löst den gelbbraunen Rückstand entsilberter Negative in wenigen Minuten vollständig, wenn man Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure oder auch Zitronensäure zusetzt. Ich benützte für die weiteren Versuche folgende Lösung: 10 g Rhodanammonium, 100 Wasser, 20 cm^3 Salpetersäure sp. G. 1·4. Da Rhodanammonium mit größter Leichtigkeit die Gelatine verflüssigt, sind alle Platten vorher durch Chromalaun oder Formalin zu härten. Durch jene Rhodanammonium-Salpetersäure-Mischung wird der nach dem Entsilbern verbleibende Rückstand in 3—5 Minuten völlig weggelöst und nach 10 Minuten langer Einwirkungsdauer auch die Fähigkeit zur physikalischen Entwicklung aufgehoben. Andererseits besitzt jene Mischung nicht die Fähigkeit, das gewöhnliche Negativ anzugreifen; auch bei stundenlanger Einwirkung wird selbst der feinkörnigere Niederschlag von gewöhnlichen Diapositiven nicht merklich angegriffen. Die Salpetersäure-Rhodanammonium-Mischung an sich ist stundenlang beständig; erst nach langer Zeit (10—12 Stunden) zersetzt sich die Mischung unter Bildung von Blausäure. Daß nicht etwa eine Bildung von Blausäure schon im Anfange der Reaktion die Ursache der Zerstörung des Negativrückstandes ist, wird auch dadurch erhärtet, daß auch Rhodanammonium + Bisulfit jene Zerstörung bewirken, wenn auch erheblich langsamer als die Salpetersäuremischung.

---

[1]) Borsäure zersetzt zwar Thiosulfat nicht, ist aber auch zu schwach, um das Silber anzugreifen.

Wir haben in der Substanz des fertigen Negativs also zweierlei zu unterscheiden: 1. den in Chromsäure bestimmter Konzentration etc. leicht löslichen Teil, vermutlich reines Silber, der in der verdünnteren Salpetersäure der Rhodanammonium-Mischung unlöslich ist, allem Anscheine nach an der Oberfläche jedes Kornes sitzt und daher die im Innern des Kornes liegende Substanz auch vor einem Angriff durch die Rhodan-Mischung schützt; 2. einen Teil, den ich nach den vorliegenden Reaktionen als eine Art fester Lösung von Silber in Bromsilber ansprechen möchte, da die Auffassung als Subhaloid mir größere Bedenken zu haben scheint[1]).

Ehe wir hierauf näher eingehen, erscheint es notwendig, die im vorstehenden beschriebenen Reaktionen auf das Produkt der direkten photochemischen Veränderung und auf das latente Bild der Silberhalogenide anzuwenden.

Hierbei ergeben sich vollständige Analogien. Im Lichte stark „geschwärzte" oder richtiger dunkelblau gefärbte Chlorsilbergelatineplatten, ferner unter Nitritlösung stark dunkel angelaufene, gewöhnliche Trockenplatten sowie die zu Anfang dieses Kapitels erwähnten, sehr feinkörnigen Bromsilberplatten wurden in Thiosulfat fixiert, gewaschen und dann in 2%iger Chromsäure „entsilbert". Die feinkörnigen Bromsilberplatten werden hierbei glasklar, wie a. a. O. beschrieben wurde, während die anderen beiden Plattensorten einen beträchtlichen unlöslichen Rückstand hinterlassen. Dieser Rückstand bleicht jedoch in der oben angegebenen Rhodanammonium-Salpetersäuremischung in wenigen Minuten völlig aus. Schaltet man nach dem primären Fixieren der im Lichte direkt geschwärzten Platten nicht das Chromsäurebad ein, so wirkt die

[1]) Das Nachtrags-Kapitel gibt hierüber weiteren Aufschluß.

Rhodanmischung zwar auch völlig abschwächend, doch bedarf es dazu viel längerer Zeit; bei der grobkörnigen Bromsilberplatte waren meist 20 — 30 Minuten erforderlich und die feinkörnigen Bromsilberplatten bedurften einer zwischen beiden Extremen liegenden Zeit zur vollständigen Auflösung des Fixierungsrückstandes in der Rhodansalz-Salpetersäuremischung. Auch bei fast genau gleicher Intensität der Färbung des Rückstandes nach der Fixierung in Thiosulfat erwies sich die feinkörnige Bromsilberplatte als erheblich beständiger gegen die Rhodanmischung als die Chlorsilbergelatine.

Diese Reaktionen zeigen also auch insofern eine Analogie zu denen des fertigen Negativs, als die Rhodan-Salpetersäuremischung, deren Oxydationspotential ja relativ gering ist, erst dann leicht den letzten Rest von Silber auflöst, wenn durch Chromsäure oder eine konzentriertere Salpetersäure die äußere Hülle des Kornes vorher zerstört wird.

Vollkommene Analogie zu diesen wichtigen Reaktionen zeigt endlich auch das latente Bild. Dasselbe wird nach primärem Fixieren auf feinkörnigen wie auf gewöhnlichen Trockenplatten vollständig zerstört, d. h. jede physikalische Entwickelbarkeit aufgehoben, wenn man die primär fixierten Platten nur wenige Minuten in Lösungen badet, die gleichzeitig Silber und Bromsilber lösen. Hierzu ist nicht nur die Mischung von Rhodansalzen mit starken Säuren geeignet, sondern es genügt schon die Mischung von Rhodanat oder Thiosulfat mit Bisulfit. Eine Lösung von 10 g Thiosulfat und 20 g Kaliummetabisulfit in 100 Teilen Wasser zerstörte primär fixierte latente Bilder in 10—15 Minuten auch nach so reichlichen Expositionen, daß die Kontrollplatten sich stark „überentwickelten“, vollständig[1]. Bei etwas

[1]) Bisulfit verzögert sehr stark die Fixierung in Thiosulfat, ebenso wie auch neutrales Sulfit.

längerer Einwirkungsdauer genügen auch schwächer saure Fixierbäder zur Zerstörung des latenten Bildes, wie ich bereits vor sechs Jahren[1]) die Beobachtung mitteilte, daß das latente Bild auf Kollodiumemulsion beim primären Fixieren merklich abgeschwächt wird, wenn das Fixierbad Bisulfit enthielt.

Wir finden also völlig analoge Reaktionen bei dem Entsilberungsrückstande des Negativs, dem direkt sichtbaren und dem latenten Bilde. Die Leichtigkeit, mit der jene Körper, die man bisher als Subhaloide variabler Zusammensetzung aufzufassen gewöhnt war, zerstört werden, sobald ein Lösungsmittel sowohl für Silber wie für Halogensilber zu gleicher Zeit in Anwendung kommt, deutet nach meiner Ansicht auf das Vorhandensein einer festen Lösung von Silber in Bromsilber, die weder durch Mittel, die allein Silber, noch durch solche, die allein Bromsilber lösen, zersetzt wird. Nur unter der Annahme einer festen Lösung oder einer lackartigen Verbindung ist es leicht verständlich, warum die Belichtungsprodukte der Silberhalogenide so merkwürdig verwickelte Reaktionen einerseits gegen Bromsilberlösungsmittel, andererseits gegen Silber lösende Agentien aufweisen, wie dies neuerdings wieder Eder[2]) in seiner schönen Arbeit: „Über die Natur des latenten Lichtbildes", eingehend studiert hat.

Ein wirkliches Subhaloid des Silbers würde sich aller Wahrscheinlichkeit nach verhalten wie die Oxydulverbindungen des Quecksilbers. Quecksilberjodür- oder Bromürgelatine hinterlassen aber, unbelichtet fixiert (wegen der Zersetzlichkeit der Quecksilber-

[1]) Photographische Korrespondenz, 1901, S. 359.

[2]) Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Bd. CXIV, Abteilung IIa, Juli 1905.

thiosulfatverbindungen ist starker Zusatz von Bisulfit zum Thiosulfat ratsam) einen braunschwarzen Rückstand, der sich glatt in Chromsäure oder Salpetersäure löst, weil sich eben wirkliche Subhaloide beim Fixieren glatt in sich lösendes Normalhaloid und zurückbleibendes Metall spalten.

Die hypothetische Lösung von Silber in Bromsilber, die wohl zuerst Lorenz[1]) als Erklärung des latenten Bildes annahm und deren Verhalten man besonders leicht an mit Chromsäure „entsilberten“ Negativen studieren kann[2]), läßt sich aber keineswegs durch Thiosulfat spalten, auch ist sie indifferent gegen Oxydationsmittel, die Silber leicht lösen. Zwar lösen Oxydationsmittel von erheblich höherem Oxydationspotential, wie es die bekannte Chromsäuremischung hat, z. B. sehr stark saures Permanganat, wie wir oben S. 75 sahen, von dem Negativrückstand erheblich mehr, doch gelingt es keinem Oxydationsmittel (nur Brom und Jod addieren sich zu dem fest gelösten Silber „quantitativ“ bis zu AgBr), den letzten Rest des Silbers zu zerstören, was lebhaft daran erinnert, daß man auch die letzten Mengen von Metallen aus ihren Legierungen, z. B. von Silber mit Gold, nicht zu extrahieren vermag[3]).

---

[1]) Photographische Korrespondenz, 1901, S. 166. Weiteres über die Arbeiten von Lorenz siehe weiter unten S. 118.

[2]) Man kann wohl auch eine feste Lösung von „Subhaloid“ in Normalhaloid annehmen, wie es mehrfach geschehen ist, doch erscheint die Annahme von Silber mir die weniger gezwungene zu sein. Im übrigen verweise ich auf Kapitel VI.

[3]) Auch Baur (Eders Jahrbuch für 1904, S. 617) macht auf diese Analogie aufmerksam, daß sich seine „Photochlorid“-Gelatineplatten ähnlich verhalten, indem verdünnte Salpetersäure den größten Teil bis zu rosenroter Farbe ausbleichte, das letzte Prozent „Halbchlorsilber“ sich aber auch gegen konzentrierte Salpeteräure sehr beständig zeigte. Diese Verhältnisse kannte übrigens schon Carey Lea. (S. Kap. VI.)

Einen sehr wichtigen und in die Augen springenden Versuch, der dafür spricht, daß schon Spuren von Silber im Bromsilberkorn dessen Lösungsfähigkeit erheblich beeinträchtigen, bietet das zuerst von Englisch beobachtete und auch von Eder (a. a. O. S. 28) bestätigte Phänomen, daß die primäre Fixierung einer Bromsilber-Kollodiumplatte in Ammoniak an den unbelichteten Stellen des Bildes bedeutend rascher geht als an den belichteten, so daß man gewissermaßen mit Ammoniak „entwickeln" kann. Auch ich erhielt diese interessante Reaktion sehr glatt. Zwar gelang es mir mit anderen Bromsilberlösungsmitteln bislang nicht[1]), jene Reaktion zu beobachten, doch scheint mir das eigentümliche Verhalten des Bromsilbers bei der Entstehung des dichroitischen Schleiers (s. Kap. V S. 167 u. f.) eine Bestätigung dafür zu liefern, daß schon geringe Mengen von Silber hinreichend sind, um auch in anderen Bromsilberlösungsmitteln die Auflösung hintanzuhalten. Lassen sich doch die (a. a. O.) beschriebenen Versuche über den dichroitischen Schleier und die Pseudosolarisation

---

[1]) Um die Reaktion auch bei Gelatineplatten deutlich beobachten zu können, empfiehlt es sich, die „Entwicklung" in Ammoniak in einer stehenden Glascuvette, wie man sie für Flüssigkeitsfilter bei orthochromatischen Aufnahmen verwendet, vorzunehmen. In diesem Falle beobachtet man die raschere Lösung der unbelichteten Teile sowohl bei feinkörnigeren Diapositivplatten wie bei hochempfindlichen Trockenplatten mühelos und mit größter Deutlichkeit, während die Erscheinung bei der Betrachtung in der Aufsicht schwer zu verfolgen ist. Auch bindemittelfreies Bromsilber (durch Erwärmen etwas gereiftes Hydrosol) wird von Ammoniak schwerer gelöst, wenn es belichtet wurde. Übrigens hat schon Carey Lea (Photogr. Korresp. 1887, S. 292) gefunden, daß sich sein Photochlorid viel langsamer in NH_3 löste als das reine AgCl. Hierbei fragt sich allerdings, ob vergleichbare Korngrößen vorlagen.

eigentlich erst ganz verstehen, wenn Spuren von Silber bereits die zur Bildung des Farbschleiers erforderliche Auflösung des Bromsilbers verhindern.

Wenn aber schon jene minimalen Spuren von Reduktionskeimen das ganze Bromsilberkorn in seiner Auflösungsgeschwindigkeit so stark beeinflussen, so ist es wohl verständlich, daß die in dem Entsilberungsrückstande des Negativs vorhandene relativ große Menge des fest gelösten Silbers die Auflösung des mit ihm verbundenen Bromsilbers vollständig unmöglich macht. Bei der direkten photochemischen Zersetzung der Silberhalogenide sowie bei dem latenten Bilde liegen offenbar genau dieselben Verhältnisse vor. Stets bleibt ein gewisses Quantum von Silber in Halogensilber fest gelöst, welches sich der Wirkung silberlösender Agentien sowie der Fixiermittel hartnäckig entzieht, welches sich aber wesentlich leichter als selbst das Silber der Negative löst, sobald gleichzeitig auch ein Lösungsmittel für das mit ihm so fest verbundene Halogenid zugegen ist.

Der merkwürdige Einfluß der Korngröße auf die photochemische Zersetzung der Silberhalogenide, der zu Anfang dieses Kapitels beschrieben wurde, läßt sich durch die Annahme der Entstehung fester Lösungen von Silber in Halogensilber erst einigermaßen begreifen. Würde bei der Belichtung einfach Subhaloid, Ag_2Br etc., gebildet, dessen Existenz ja überhaupt bis in die neueste Zeit noch immer und immer wieder angezweifelt wird, das somit ein Körper ist, dem man eigentlich jede beliebige Reaktion zu einer Erklärung, die man gerade braucht, unterschieben kann, so wäre nicht einzusehen, warum sich feinkörniges und grobkörniges Bromsilber so prinzipiell verschieden gegen Oxydationsmittel verhalten sollte.

Wäre nicht gerade zufällig von den meisten Photochemikern hauptsächlich nur Bromsilber erheblicher Korngröße, wie das aus konzentrierteren wässerigen Lösungen ausgefällte oder auch nur das der Kollodiumemulsion, oder das gewöhnlicher hochempfindlicher Gelatineplatten, zur Untersuchung benützt worden, so hätte es vermutlich niemand für notwendig gehalten, das direkte Schwärzungsprodukt des Bromsilbers als ein Subbromid anzusprechen, da ja das photochemische Zersetzungsprodukt sehr feinkörniger Schichten in der einzigen maßgebenden Reaktion sich genau wie metallisches Silber verhält.

Es ist nun von vorneherein nicht wahrscheinlich, daß ein photochemischer Vorgang, wie die Reduktion des Bromsilbers, ganz verschieden verlaufen kann, wenn verschieden große Körner vorliegen, daß also bei feinem Korn die Reduktion zwar bis zu Silber, bei grobem aber nur bis zu Subhaloid gehen könnte. Wohl aber kann man sich ein verschiedenes Verhalten der Belichtungsprodukte des Bromsilbers verschiedener Korngröße vorstellen, wenn man annimmt, daß in jedem Falle zwar Silber entsteht, dieses aber innerhalb eines großen Bromsilberkornes in anderen Verhältnissen der festen Lösung sich befindet als in einem kleinem Korn. Man kann sich denken, daß innerhalb der sehr feinen Körner, deren Schwärzungsprodukt sich so leicht in Salpetersäure oder Chromsäure löste, ein fast vollständiger Zerfall erfolgen kann, so daß nach sehr langer Belichtung und darauffolgender Behandlung mit jenen Reagentien nur noch diejenige minimale Menge von fest gelöstem Silber übrig bleibt, die sich nur durch die Auslösung der physikalischen Entwicklung noch zu erkennen gibt und die wohl den innersten Kern jedes einzelnen ursprünglichen Bromsilberkornes darstellen dürfte.

Mit zunehmender Korngröße entstehen aber für den photochemischen Zersetzungsvorgang andere Verhältnisse. Das Silber findet sich gleich in einer viel größeren Menge von festem Lösungsmittel vor, es entstehen andere Verhältnisse des Bromdruckes (Luggin)[1]) und das in diesem großen Komplex „gelöste“ Silber zeigt gegen die Oxydationsmittel eine große Widerstandskraft, die es aber sofort verliert, wenn man es von seinem „Lösungsmittel“, dem Bromsilber, durch ein Lösungsmittel für dieses befreit. Dieses Lösungsmittel, Thiosulfat oder Rhodanid, kann aber nicht getrennt, d. h. vor dem Oxydationsmittel, angewendet werden, sondern muß gleichzeitig mit ihm vorhanden sein, weil das fest gelöste Silber auch die Auflösung des Bromsilbers hindert. Nur wenn das Korn außerordentlich fein ist, gelingt es noch, das latente Bild nach primärem Fixieren durch Chromsäure oder Salpetersäure allein zu zerstören; vor der Fixierung widersteht selbst auf sogenannter kornloser Bromsilberemulsion das latente Bild der Behandlung mit Chromsäure.

Wenn nun, wie wir sahen, das latente entwicklungsfähige Bild auch bei den sehr feinkörnigen Schichten außerordentlich widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel ist, während die direkt sichtbare Schwärzung leicht zerstört wird, Erscheinungen, die besonders eklatant bei den Halogeniden des Quecksilbers hervortreten, so werden wir auch hier keine rein chemische Verschiedenheit zwischen der Substanz des latenten Bildes und der der direkten Schwärzung anzunehmen brauchen. Wir werden vielmehr auch hier zwischen der Oberfläche und dem Innern des Kornes zu unterscheiden haben. Daß an der Oberfläche eine

[1]) Siehe Photogr. Korrespondenz 1905, S. 376.

weitergehende Reduktion möglich ist als im Innern des Korns, ist nicht nur a priori einzusehen, sondern erscheint auch besonders lehrreich durch die Versuche über die eigenartige Konstitution des Negativs bestätigt. Die Versuche mit den verschiedenen Oxydationsmitteln zeigen ja deutlich, daß mit Zunahme des Oxydationspotentials das silberlösende Mittel weiter ins Innere des Kornes vordringen, das heißt auch den Widerstand des festgelösten Silbers überwinden kann, daß aber stets ein ganz widerstandsfähiger Rest einer Art Verbindung von Silber und Bromsilber zurückbeibt, der zwar durch Brom und Jod ganz in Halogensilber übergeführt werden, durch eigentliche Oxydationsmittel aber nur dann in Lösung gebracht werden kann, wenn gleichzeitig eine bromsilberlösende Substanz zugegen ist.

Obgleich nun auch auf den sehr feinkörnigen Bromsilberplatten bei der Belichtung bis zur intensiven direkten Schwärzung fast ausschließlich lösliches Silber entsteht, so geben doch bei der Entwicklung auch solche feinkörnige Platten neben Silber das in Bromsilber fest gelöste Silber in beträchtlicher Menge. Zwar scheint der nach dem Entsilbern hinterbleibende Negativrückstand desto geringer zu sein, je kleiner das Korn des ursprünglichen Bromsilbers, doch hinterläßt selbst kolloidale Bromsilberemulsion den gelbbraunen Rückstand in deutlicher Weise, wie ich dies schon früher[1]) mitteilte.

Chlorsilbergelatine verhält sich in bezug auf die Zusammensetzung des „Negativs“ genau wie Bromsilber. Nach der Entsilberung mit Salpetersäure oder Chromsäure hinterbleibt ein brauner Rückstand von einer allerdings meist etwas anderen Nuance Braun als auf den Bromsilberplatten, der sich aber gegen

---

[1]) Photographische Korrespondenz, 1905, S. 319.

Thiosulfat, Entwickler[1]) etc. genau wie die analoge feste Lösung des Silbers in Bromsilber verhält. Auch die Lichtempfindlichkeit zeigt das Entsilberungsprodukt eines Bildes auf Chlorsilbergelatine wie das auf Bromsilber. Die von Liesegang[2]) aufgestellte Hypothese, das die verschiedenen Entwickler je nach ihrem Reduktionspotential „Subhaloid" oder Metall bilden, konnte ich bei meinen Vergleichsversuchen mit schwachen und starken Entwicklerlösungen nicht begründet finden: Der bei der Entwicklung entstehende Körper verhält sich chemisch immer gleichartig. Es sei auch nebenbei erwähnt, das die von Liesegang für die Entwicklung von Chlorsilber als charakteristisch angenommene Mannigfaltigkeit der Töne nicht typisch für Chlorsilber ist, vielmehr zeigt AgBr, wenn es nur feinkörnig genug ist, eine ganz ähnliche Variierungsmöglichkeit des Tones. Daß zum Zustandekommen der festen Lösung von Ag in AgBr oder AgCl eine bestimmte Geschwindigkeit der Entwicklung maßgebend sein und damit auch die Farbe des Niederschlages variieren wird, ist wohl verständlich. In dieser Beziehung ist es von großer Bedeutung, daß das aus wässerigen Lösungen ausgefällte Bromsilber sozusagen glatt zu Silber reduziert wird. Selbst bei der Reduktion von 50 g frisch ausgefällten Bromsilbers mit einer zur völligen Reduktion ganz ungenügenden Entwicklermenge erhielt ich nach der Behandlung mit Thiosulfat und darauf mit Salpetersäure nur so minimale Spuren eines unlöslichen, aber wie bei den Emulsionen hellbräunlichen Körpers, daß sich weitere

---

[1]) Die „Photochlorid"-Gelatineplatten von Baur (Eders Jahrbuch für 1904, S. 617) und die schon früher (Wissenschaftliche Arbeiten, Halle, 1902, S. 49) von mir „synthetisch" hergestellten „Subbromide" ließen sich hingegen leicht und völlig reduzieren.

[2]) Eders Jahrbuch für 1904, S. 490.

Untersuchungen desselben nicht leicht durchführen ließen. Wir haben hier wieder ein Beispiel des von mir von jeher hervorgehobenen Unterschiedes zwischen emulgiertem und ausgefälltem Silberhalogenid. Das Vorhandensein einer Art Verbindung von Silber mit Halogensilber in der Substanz des Negativs, die man nach allen Reaktionen wohl kaum einfacher und ungezwungener deuten kann, als wie ich im vorliegenden versuchte, wird auch auf den Vorgang der chemischen Entwicklung, das Verhältnis derselben zur physikalischen und viele andere Grundfragen neues Licht werfen.

Nehmen wir bei der Belichtung die Entstehung fester Lösungen von Metall in Halogenid an, so zeigt sich von den drei Halogeniden das Jodsilber am wenigsten zur Bildung dieser Lösungen geneigt, wie schon oben beschrieben wurde.

Die viel größere Widerstandsfähigkeit des Schwärzungsproduktes des Chlorsilbers gegen Oxydationsmittel im Verhältnis zum Bromsilber annähernd gleicher Korngröße zeigt, daß die feste Lösung in Chlorsilber wieder stabiler ist als die in Bromsilber. Ist gleichzeitig ein Lösungsmittel für das Halogenid vorhanden, so wird allerdings unter sonst gleichen Bedingungen das in Chlorsilber gelöste Silber leichter von Salpetersäure gelöst als das in Bromsilber. Hierbei ist aber an die Möglichkeit zu denken, daß bei gleicher Menge Ag die feste Lösung in Chlorid wohl eine größere „Färbekraft" besitzen könnte als die Lösung in Bromsilber, und man aus der Intensität der Schwärzung auf Brom-, respektive Chlorsilber nicht ohne weiteres auf gleiche Silbermenge schließen darf.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchungen, wonach die vermeintlichen Subhaloide durch alle

Medien zerstört werden können, welche zugleich Silber und Bromsilber lösen, ließen einige weitere Reaktionen als wahrscheinlich voraussetzen, die durch das bestätigende Experiment zugleich die Richtigkeit der Annahme, daß man die Subhaloide als eine Art fester Lösung von Silber in Bromsilber auffassen kann, erhärteten.

Zunächst wurde der Entsilberungsrückstand der Negative als „Reagens" benützt. Derselbe löst sich momentan in konzentrierter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19), bei einer Verdünnung der Säure auf das Doppelte ebenfalls in 15—20 Minuten. Selbstverständlich ist es hier (wie für die meisten anderen hier beschriebenen Reaktionen) nötig, daß man die Gelatineschicht härtet (Baden in 1prozentiger Chromalaunlösung, dann trocknen). Des weiteren löst sich der Entsilberungsrückstand in konzentrierter Bromsalzlösung (50 g KBr + 100 Wasser). Die Weglösung des hellbraunen Bildes erfolgt in einer halben Stunde; setzt man der Bromsalzlösung noch 10 g Zitronensäure oder 20 cm³ konzentrierte HCl oder konzentrierte HNO_3 zu, so verläuft die Reaktion in erheblich kürzerer Zeit. Noch erheblich rascher, in wenigen Minuten, erfolgt die Auflösung des Negativ-Entsilberungsrückstandes in konzentrierter Jodkalilösung (50 g + 100 Wasser).

Der Unterschied zwischen dem wohl als ziemlich reines Silber anzusprechenden Teile des Negativs und dem nach der Entsilberung übrig bleibenden gelbbraunen Rückstand tritt besonders bei den Reaktionen mit Salpeter- und Salzsäure in die Erscheinung. Das gewöhnliche Negativ ist gegen Salzsäure, auch konzentrierte, vollkommen indifferent, während es durch Salpetersäure (1 Volumen spezifisches Gewicht 1·4 + 1 Volumen Wasser) in längstens zwei Minuten von

dem Hauptteil des Silbers befreit wird und dann den Rückstand hinterläßt, der in der Salpetersäure vollkommen unlöslich ist, durch Salzsäure aber leicht vollständig weggelöst wird.

Von Bedeutung erscheint auch, daß selbst mit Salpetersäure angesäuerte Bromsalzlösung den Negativ-Entsilberungsrückstand rach löst, während die Auflösung des Silbers des Negativs durch KBr-Zusatz aufgehoben wird. Setzt man zu 100 cm^3 der verdünnten Salpetersäure (wie oben), welche ein Negativ rasch vom Silber befreit, 10 g Bromkali, so wird die Entsilberung vollständig verhindert. Es tritt nach einiger Zeit eine lebhafte Reaktion ein und das Negativ-Silber verwandelt sich in Bromsilber. Es wird also bei der Zersetzung des Entsilberungsrückstandes mit salpetersaurer Bromkalilösung darauf ankommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des oxydierenden Broms nicht so groß ist, wie die Auflösungsgeschwindigkeit des Gemisches für das mit dem Ag verbundene AgBr. Die Reaktion mit Bromsalz gestaltet sich also eindeutiger, wenn man keine Salpetersäure anwendet.

Zur Jodkaliumreaktion ist zu bemerken, daß ein gewöhnliches Negativ auch nach zwei Stunden von Jodkaliumlösung der oben angegebenen hohen Konzentration nicht merklich angegriffen wird; nach 15 Stunden war allerdings eine erhebliche Abschwächung eingetreten. Nebenbei sei erwähnt, daß der dichroitische Schleier von konzentrierter (neutraler) Jodkalilösung in zehn Minuten völlig zerstört wird, ohne daß das Bild selbst angegriffen wird. Die Reaktion ist praktisch von geringer Bedeutung, da zu diesem Abschwächungsvorgang die umständliche Härtungsprozedur des Negativs erforderlich ist, denn auch konzentrierte Jodkaliumlösung verflüssigt die Gelatine. Auch verdünnte Jodkalilösungen entfernen,

wenn sie angesäuert werden, den Farbschleier leicht, doch läuft diese Reaktion schon auf die bereits von H. W. Vogel angegebene Methode hinaus, den Farbschleier durch eine Lösung von Jod in Jodkalium zu zerstören.

Die Wirkung der Salzsäure sowie der Brom- und Jodsalze auf den Negativ-Entsilberungsrückstand ist wohl zweifellos als Analogon zu der leichten Zerstörung dieser eigenartigen Verbindung von Silber mit dem Bromsilber durch die früher angegebenen Gemische geeigneter Säuren mit Rhodanaten, Thiokarbamiden, Thiosulfaten oder Cyaniden aufzufassen.

Besonders interessant gestaltet sich auch die Wirkung der Salzsäure in diesem Sinne auf das im Lichte direkt geschwärzte Bromsilber. Sowohl aus konzentrierteren wässerigen Lösungen ausgefälltes Bromsilber, wie das gewöhnlicher Trockenplatten, ob für sich oder in Gegenwart von Sensibilisatoren (Nitrit oder $AgNO_3$) belichtet, wird durch konzentrierte Salzsäure beim Erwärmen entfärbt, während in konzentrierter Salpetersäure (auch in verdünnter Schwefelsäure) auch beim Kochen keine Veränderung eintritt. Diese Entfärbung des Photobromids tritt aber nur dann ein, wenn die photochemische Zersetzung einen bestimmten Grad noch nicht überschritten hat. Wahrscheinlich wird es sich wieder darum handeln, daß die feste Lösung von Silber noch nicht einen zu hohen Gehalt an Ag erreicht haben darf, denn reines Silber wird auch in fein verteilter Form von Salzsäure bekanntlich nur sehr schwer angegriffen. Das ausgefällte Photochlorid zeigt wieder, ganz wie ich es oben gegenüber HNO_3 konstatierte, eine viel größere Widerstandsfähigkeit auch gegen HCl. Es wird nur dann durch HCl erheblich aufgehellt, wenn die Schwärzung noch in den Anfangsstadien ist und auch

dann erfolgt nicht völlige Ausbleichung. Chlorsilbergelatineplatten werden durch konzentrierte HCl rasch ganz ausbleicht, während Salpetersäure nur wenig aufhellt (cfr. S. 65/66). Gegen die Halogenide der Alkalien erweist sich übrigens das Photobromid sehr beständig.

Was nun das latente Bild anlangt, dessen Substanz man ja nach allen früheren Reaktionen im Grunde wohl als mit dem Produkte der direkten Schwärzung verwandt, wenn nicht ganz gleichartig, ansehen muß, so sahen wir bereits, daß dasselbe trotzdem außerordentlich viel widerstandsfähiger gegen chemische Agentien ist als die direkten Schwärzungen. Dies tritt bei den in Rede stehenden Reaktionen noch mehr in die Erscheinung. Zwar werden primär fixierte latente Bilder auf gewöhnlichen Trockenplatten schon nach fünf Minuten langem Baden in Salzsäure wie in JK- und KBr-Lösung der oben angegebenen Konzentration gänzlich zerstört, doch brauchen unfixierte latente Bilder annähernd eine halbe Stunde in einer sehr konzentrierten Salzsäure (2 Volumen spezifisches Gewicht 1 · 19 + 1 Volumen H_2O) zur völligen Zerstörung ihrer Entwickelbarkeit (physikalisch nach dem Fixieren, wie früher begründet). Es ist diese Erscheinung im Grunde nicht auffallend, da das viele unbelichtete Bromsilber natürlich die Salzsäure sehr bald sättigen und damit die Wirksamkeit gegenüber dem latenten Bilde abschwächen wird. Eine Abschwächung des latenten Bildes durch Salzsäure tritt schon bei sehr geringer Konzentration ein, wie ich schon vor Jahren[1]) die Beobachtung mitteilte, daß der abschwächende Einfluß der Salzsäure ganz bedeutend stärker ist als der der Salpetersäure.

---

[1]) Photogr. Korrespondenz 1903, S. 227.

Die beschriebenen Reaktionen ergänzen also wieder in befriedigender Weise die oben entwickelte Auffassung der vermeintlichen Subhaloide als einer Art Lösung oder Verbindung von Silber mit Bromsilber, die nur dann zerstört werden kann, wenn ein Reagens vorhanden ist, welches die Fähigkeit hat, Silber anzugreifen und gleichzeitig Silberhalogenid aufzulösen.

Es mag an dieser Stelle noch auf eine Lücke aufmerksam gemacht werden, welche unsere Kenntnis der Natur des Negativs aufweist. Meine Versuche über die Konstitution der Negativsubstanz gingen sämtlich von dem bereits fixierten Negativ aus. Behandelt man nun direkt nach dem Entwickeln ein Negativ mit Chromsäure, so bemerkt man zwar auch deutlich einen Rückstand der Bildsubstanz, doch scheint derselbe beim darauffolgenden Fixieren ganz zu verschwinden. Erst bei genauer Betrachtung gegen einen weißen Hintergrund sieht man nach diesen Prozeduren, daß ein allerdings sehr schwaches, gelblich gefärbtes Bild zurückbleibt. Dasselbe ist so verschwindend gering in seiner Substanzmenge im Vergleiche zu dem Reste, der nach Entsilberung des fixierten Negativs bleibt, daß man ihn meist nur mit Mühe erkennt. Die Mengen des bei der Entsilberung vor, respektive nach dem Fixieren verbleibenden Rückstandes entsprechen einander also nicht. Damit steht auch im Einklang, daß der Entsilberungsrückstand in seiner Quantität außerordentlich mit der Art des Fixiermittels variiert. Für die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinungen fehlt vorläufig noch jeder Anhalt.

Für die Konstitution des entwickelten Bildes ist noch eine scheinbar ferner liegende Reihe von Reaktionen wichtig, die hier eingeschaltet werden möge.

Es handelt sich um die Wirkung der Abschwächer und die Bedeutung derselben eben für die Konstitution der Negativ-Substanz.

Die eigentümliche, abschwächende Wirkung der Persulfate, welche darin besteht, daß zuerst die dichtesten Stellen des Negatives abgeschwächt werden, während die Schattendetails nur langsam dünner werden, ist bis heute theoretisch noch nicht hinreichend erklärt worden. Ich verweise in dieser Beziehung auf meine Arbeiten[1]), in welchen alle Erklärungsversuche zusammengestellt und von mir durch weitere Versuche ergänzt wurden. Ich hatte festgestellt, daß weder das Bindemittel selbst, noch eigenartige Diffusionsvorgänge in demselben, wie sie von den früheren Autoren herangezogen wurden, zum Verständnis der Reaktion zwischen Persulfat und Bildsubstanz etwas beitragen können. Außer bei Persulfat ist die anscheinend abnorme Erscheinung, daß die Stellen eines Negativs dort, wo am meisten Silber vorhanden ist, am raschesten abgeschwächt werden, nur noch bei Wasserstoffsuperoxyd durch die Untersuchungen von Andresen[2]) bekannt geworden.

Meine oben berührten Untersuchungen über die Konstitution der Negativsubstanz, welche mit Sicherheit dargetan haben, daß bei der Entwicklung außer metallischem Silber eine Verbindung von Silber mit Bromsilber („feste Lösung") entsteht, weckten in mir den Gedanken, ob nicht vielleicht die Persulfatwirkung dadurch erklärt werden könnte, daß in den stärker gedeckten Bildpartien die Zusammensetzung des Bildmaterials eine etwas andere sein könnte, als in den „Schatten".

---

[1]) Lüppo-Cramer, Wissenschaftl. Arbeiten, Halle a. S., 1902, S. 53, „Phot. Korresp." 1901, S. 17; „Phot. Mitt." 1901, S. 284.

[2]) Eders „Jahrbuch" für 1899, S. 538.

Die genauere Beobachtung eines mit Persulfat bis zur vollständigen Herauslösung des Silbers abgeschwächten Negatives bestärkte mich sofort in dieser Annahme. Als „Negative“ eignen sich für die im folgenden zu beschreibenden Versuche am besten im Warnerke-Sensitometer[1]) belichtete und entwickelte Trockenplatten, wie dies auch von Andresen a. a. O. angegeben wurde. Für die Behandlung mit den Agentien, welche die Gelatine zerstören, wurden die Platten nach dem Fixieren und Waschen in zweiprozentiger Chromalaunlösung gebadet und getrocknet, wonach sie außerordentlich widerstandsfähig sind. Betrachtet man nun eine derartige mit Persulfat abgeschwächte Skala, so sieht man deutlich, daß nach dem Herauslösen des Silbers die „höchsten Lichter“ d. h. die ersten Nummern der Skala, wohl noch erheblich mehr von dem früher beschriebenen hellbraunen Rückstand enthalten als die höchsten Zahlen, daß aber diese letzteren im Verhältnis zu ihrer viel geringeren ursprünglichen Negativsubstanz relativ ganz auffallend viel mehr von dem in Persulfat unlöslichen Entsilberungsrückstand enthalten, mit anderen Worten, daß die stärkst gedeckten Bildpartien relativ viel mehr lösliches Silber enthalten müssen. In dieser Beziehung zeigen nun mit Chromsäure oder auch mit Salpetersäure entsilberte Negative dieselbe Erscheinung. In der Tat steht zu vermuten, daß auch in diesen Silber-Lösungsmitteln die Abschwächung stets in derselben Weise erfolgt wie bei den Persulfaten, nur verläuft dieselbe, zumal in der Chromsäure, so rasch, daß man die bei Persulfat so typische, gradatim

---

[1]) Die Streifen des Scheinerschen Sensitometers sind für diesen Zweck viel weniger geeignet, weil die Skala keine so intensiven Schwärzen hat.

fortschreitende Abschwächung von den Lichtern zu den Schatten nicht leicht verfolgen kann, immerhin ist sie bei der Salpetersäure auch deutlich zu beobachten, besonders wenn man die Konzentration der Säure vermindert.

Nun haben schon vor mehreren Jahren Bayley und Puddy[1]) angegeben, daß Zusatz von Rhodansalzen zur Persulfatlösung den Abschwächungsvorgang genau so gestalte, wie bei den gewöhnlichen Abschwächern, z. B. mit Farmerscher Lösung. Ich selbst sprach bereits in einer früheren Abhandlung[2]) die Ansicht aus, daß diese Kombination von Persulfat mit Rhodanid mit der charakteristischen Wirkung des reinen Persulfates nichts zu tun habe, da bei diesen Kombinationen Blausäure entstehe, welche das abschwächende Agens sein dürfte. Setzt man konzentriertere Lösungen von angesäuertem Persulfat und Rhodanammonium zusammen, so entsteht in der Tat sofort eine energische Reaktion unter Bildung von Blausäure. Verwendet man aber verdünntere Lösungen, z. B. mit 5 Prozent Persulfat und 2 Prozent Rhodanammonium, so erfolgt, noch ehe der Blausäuregeruch auftritt, eine Abschwächung des Bildes, die, wie bei der Farmerschen Lösung, bei den „Schattendetails“ anfängt und z. B. zunächst die beiden letzten Skalenreihen der Warnerke-Tafel herauslöst. Bei den drei ersten Skalenreihen entsteht ein grauweißer Belag, der sich in der Lösung nicht mehr auflöst, der aber in etwas konzentrierterer Rhodansalz- oder auch in Thiosulfatlösung sich glatt weglöst, also jedenfalls Rhodansilber ist. Auch bei Zusatz von Thiocarbamid oder Thiosinamin wird der Persulfat-Abschwächungs-

[1]) Eders „Jahrbuch“ für 1901, S. 656.
[2]) „Phot. Mitt.“ 1901, S. 286.

vorgang in genau derselben Weise umgestaltet. Auffallend erscheint bei Vergleichsversuchen, daß die an sich so träge Persulfatreaktion in Gegenwart der Bromsilber lösenden Agentien sehr rasch verläuft. Das Umgekehrte ist seltsamerweise bei der Salpetersäurereaktion der Fall. Legt man ein Bild in eine Lösung von 50 ccm Salpetersäure spezifisches Gewicht 1,4 + 50 ccm Wasser, so geht die Abschwächung bis zur vollständigen Entfernung alles löslichen Silbers in ein bis zwei Minuten von statten, wobei die ganze Skala sichtbar erhalten bleibt. Verwendet man hingegen eine Mischung von 50 ccm HNO_3 + 30 ccm H_2O + 20 ccm einer 20 prozentigen Rhodanammonlösung[1]), so tritt die Abschwächung erst nach etwa 10 Minuten ein, sie verläuft dann aber wieder in der Weise, daß zuerst die höheren Zahlen der Skalen weggelöst werden, worauf dann sukzessive die Mitteltöne folgen. Die Bildsubstanz bleibt dabei bis zum Schluß grauschwarz, während ohne Zusatz des Rhodansalzes der Entsilberungsrückstand noch erheblich heller gelb gefärbt ist, als bei Verwendung von Persulfat oder Chromsäure.

Auch zur Chromsäurelösung läßt sich Rhodanammonium mit genau demselben Effekt wie bei Salpetersäure und Persulfat zusetzen. Die Lösung färbt sich gleich blauviolett und es tritt Blausäuregeruch auf. Indessen muß wohl auch die Blausäure, falls diese und nicht das unzersetzte Rhodansalz schon das wirkende Prinzip in der Mischung ist, als Lösungs-

---

[1]) Die Lösungen dürfen nicht über 15 Grad warm sein, sonst tritt eine Zersetzung ein. Es sei noch bemerkt, daß das fehlende, dem Rhodansalz äquivalente kleine Plus an Salpetersäure hierbei irrelevant ist, daß man vielmehr ohne Änderung des Resultates die Säuremenge noch beträchtlich erhöhen kann.

mittel für das Bromsilber aufgefaßt werden, denn eine derartig verdünnte Blausäurelösung hat, wie ein Versuch zeigt, für sich allein überhaupt keinen abschwächenden Einfluß auf das Silber des Negatives.

Die Eigenschaft der Persulfate, die dichtesten Bildstellen zuerst anzugreifen, ist also eine auch anderen abschwächenden Lösungen zukommende [1]) und auch die Wirkungsart bei Gegenwart Bromsilber lösender Agentien findet sich gemeinschaftlich bei den Persulfaten, bei Salpetersäure und Chromsäure. Auch Wasserstoffsuperoxyd wird durch Rhodansalze in seiner Reaktion genau so beeinflußt, wie jene Abschwächer. Speziell bei H_2O_2 empfiehlt es sich, gehärtete Negative anzuwenden, da die Nebenreaktion auf die Gelatine [2]) sonst die Abschwächungsvorgänge nicht so deutlich erscheinen läßt.

Aus der Gradation der ohne Zusatz von Rhodansalzen usw. abgeschwächten Bilder geht offensichtlich hervor, daß die dichtesten Bildstellen relativ mehr lösliches Silber enthalten. Das Verhalten der schwächeren Negativpartien, daß sie viel später und viel unvollständiger von reinem Persulfat usw. zerstört werden, aber in Gegenwart eines Bromsilber lösenden Mediums viel leichter dem Angriff des Abschwächers unterliegen, scheint darauf hinzudeuten, daß die schwächeren Bildstellen, weil sie durch eine relativ größere Menge von Bromsilber, welches mit dem metallischen Silber lackartig oder als feste Lösung verbunden ist, „verdünnt" sind, zwar dem reinen Silberlösungsmittel mehr Widerstand leisten, jedoch viel leichter angegriffen werden, als die stark gedeckten Partien des Negatives,

---

[1]) Vergl. auch meine während des Satzes dieses Buches erschienene Abhandlung Photogr. Korresp. 1907, S. 230.

[2]) Andresen a. a. O.

sobald auch dem Bromsilber Gelegenheit geboten ist, in Lösung zu treten.

Das Verhalten der Persulfate und anderer Silberlösungsmittel und die eigenartige Konstitution des Negativmaterials erklären sich also gewissermaßen gegenseitig. Daß das Negativmaterial aus zweierlei Substanzen besteht, haben meine Untersuchungen hinreichend dargetan. Die Wirkung der Persulfate scheint also ihrer bisherigen Rätselhaftigkeit beraubt, wenn man die beschriebenen Versuche so interpretiert, daß die Menge des löslichen metallischen Silbers im Verhältnis zu der ungelöst bleibenden Verbindung in einem Negativ von den Lichtern zu den Schatten sukzessive abnimmt, eine Annahme, die mit allen Eigenschaften der Negativsubstanz mir sehr gut übereinzustimmen scheint[1]).

Durch eine Reihe anderer Reaktionen erfährt diese Auffassung der Abschwächungsvorgänge noch eine erhebliche Stütze. Meine Untersuchungen über die Konstitution der Negativ-Substanz[2]) hatten ergeben, daß die Quantität des Entsilberungs-Rückstandes in außerordentlich hohem Grade von dem angewendeten

---

[1]) Neuerdings hat auch W. Scheffer (Brit. Journ. of Photogr. 1906, S. 964) mikrophotographische Untersuchungen über die Wirkung einerseits des Persulfates, andrerseits der Farmerschen Lösung auf das Plattenkorn angestellt. Die Versuche Scheffers können ungezwungen allein durch die prinzipielle, rein chemisch verschiedene Wirkungsweise der beiden Abschwächer erklärt werden, wie es oben ausgeführt wurde. Da sowohl Persulfat wie die Farmersche Lösung in ihrer Wirkungsart nicht verändert werden, wenn man von der Glasseite belichtete Platten verwendet, so können verschiedene Diffusionsverhältnisse nicht zur Erklärung der verschiedenen Abschwächungsvorgänge herangezogen werden. Im übrigen verweise ich auf meine auf voriger Seite (Fußnote 1) zitierte Arbeit.

[2]) Photogr. Korrespondenz 1905, S. 321.

Fixiermittel abhängt. Es war also zu erwarten, daß auch die Abschwächungsvorgänge je nach dem Fixiermittel sich verschieden gestalten könnten. Meine Versuche bestätigten diese Vermutung in ganz eklatanter Weise.

Als Negative wurden, wie oben begründet, wiederum ausschließlich Skalen des Warnerke-Sensitometers benutzt, die unter Anwendung einer Normallampe anstatt der unregelmäßigen Phosphoreszenztafel belichtet, dann in Metol-Soda 4 Minuten lang entwickelt, darauf gründlich gewaschen, in 2 %iger Chromalaunlösung gebadet und dann getrocknet wurden. Für die Fixierung in Brom- und Rhodansalz wurden die a. a. O. beschriebenen Maßregeln beim Auswaschen angewendet.

Während das in Thiosulfat fixierte Bild bei der Entsilberung mit Chromsäure, Salpetersäure oder Persulfat den früher beschriebenen gelbbraunen Rückstand hinterläßt, der fast die ganze ursprüngliche Skala noch in ziemlicher Deckung zeigt, bleiben nach der Fixierung in 50%iger Bromkali- oder Bromammoniumlösung nur sehr geringe, wenn auch meistens noch deutlich sichtbare gelbe Bildspuren in den ursprünglich stärker geschwärzten Teilen zurück. Sulfit (30%ige Lösung von wasserfreiem Natriumsulfit) fixierte zwar sehr langsam (mehrere Stunden), läßt aber bei der Entsilberung fast genau denselben Rückstand wie die Fixierung in Thiosulfat [1]). Ammoniak und die Rhodanate stehen zwischen Thiosulfat und Bromsalz in der Mitte, sie lassen die ersten beiden Skalenreihen in deutlicher Erkennbarkeit zurück, auch die Fixierung in Cyankalium wirkte bei den gewöhnlichen Trocken-

[1]) Auch Thiokarbamid als Fixiermittel (10%ige Lösung; neutral oder mit Salzsäure angesäuert) verhält sich ganz ähnlich.

platten so, daß bei der Entsilberung ein deutlicher gelblicher Rückstand blieb.

Mit dem Verhalten der in den verschiedenen Bromsilber-Lösungsmitteln fixierten Negative bei der Entsilberung steht das Verhalten bei der Persulfatabschwächung und meine ursprüngliche Vermutung in schönstem Einklang. Die in Bromkalium fixierte Platte wird von Persulfat vollständig umgekehrt abgeschwächt als das in Thiosulfat fixierte Bild, die Abschwächung erfolgt rascher, aber gradatim von den „tiefsten Schatten“ an, während bei der Thiosulfatplatte die so charakteristische Weglösung der „Lichter“ zuerst einsetzt.

Die Negative, welche in Ammoniak, Rhodankalium, Cyankalium und Sulfit fixiert waren, verhalten sich bei der Persulfatreaktion wie die Thiosulfatplatte, es genügt also auch die relativ geringe Quantität der Substanz, welche das Negativ außer Silber enthält, wenn es in Ammoniak, Cyankalium oder Rhodanid fixiert ist, um die Reaktion bei den Feldern größter Schwärzung beginnen zu lassen. Den größten Unterschied in dem Verhalten gegen die Abschwächer zeigen stets die in Thiosulfat und die in Bromkali fixierte Platte[1]. Der einfacheren Bezeichnung wegen soll im folgenden

die in Thiosulfat fixierte Platte mit a
„ „ Bromkali „ „ „ b
„ „ Ammoniak „ „ „ c

bezeichnet werden.

b wird von Salpetersäure (1 Teil spezifisches Gewicht 1·4 + 1 Teil Wasser bei 15° C) viel rascher angegriffen als a, bei b bleiben nur sehr geringe

---

[1]) Zusatz von 10% KBr zur Fixiernatronlösung (20%) hat in bezug auf die Fixierung nur den Einfluß, daß dieselbe langsamer erfolgt. Die Stärke des Negativ-Entsilberungsrückstandes wird durch das Bromsalz nicht beeinflußt.

Spuren von direkt sichtbarem Rückstand, bei a mehrere Skalenreihen in erheblicher Deckung.

Ferricyankalium (10%) greift b viel rascher an als a. b wird rein weiß, a bleibt auch nach zweistündiger Einwirkung der Lösung hellgrau, viel dunkler als b gefärbt. Legt man beide Platten nach dem Auswaschen in Thiosulfat, so geht bei b alles Sichtbare fort, während bei a die drei ersten Skalenreihen vollständig in hellbrauner Farbe erhalten bleiben. Das Ferricyankalium verhält sich also in dieser Beziehung ganz wie die anderen Oxydationsmittel.

Der Einfluß des Fixiermittels auf die Zusammensetzung der Negativsubstanz, der, obgleich die Negative selbst kaum einen Unterschied erkennen lassen, doch bei den oben beschriebenen Reaktionen außerordentlich groß ist, tritt in ganz besonders auffallendem Maße in dem Verhalten gegenüber Kupferchlorid hervor, doch ist hierbei das in Thiosulfat fixierte Bild das reaktionsfähigere, also umgekehrt wie bei den erstbeschriebenen Oxydationsmitteln.

a wird in 20%iger $CuCl_2$-Lösung in wenigen Augenblicken ganz hellgrauweiß, während bei b auch nach einstündiger Einwirkung nur in den dünnsten Bildstellen die weiße Farbe, dagegen in den ersten drei Skalenreihen eine eigentümliche rotviolette Färbung auftritt, die an die Farbe gewisser „Photochloride" erinnert. Eisenchlorid gibt dieselbe Erscheinung, nur in viel weniger ausgeprägtem Maße, auch Bichromat + HCl wirkt ähnlich, aber noch weniger charakteristisch. Nach der Behandlung mit Kupferchlorid löst sich in Thiosulfat oder Sulfit die a-Platte bis auf sehr geringe Spuren glatt weg, während bei b die ersten Skalenreihen in hellbrauner Farbe erhalten bleiben, die sich aber in Salpetersäure 1:1 glatt weglösen. Bei der Ausbleichung der Negative mit

Quecksilberchlorid ergeben sich, wohl durch die bekannte Entstehung von Doppelverbindungen, offenbar kompliziertere Vorgänge.

Wie bei den Reaktionen mit Chromsäure, Salpetersäure und Persulfat steht auch bei der Ausbleichung mit Kupferchlorid die in Ammoniak fixierte Platte c zwischen a und b, jedoch näher an b als an a, sowohl bei der Prozedur des Ausbleichens selbst, wie bei der darauffolgenden Fixierung; während sich a glatt weglöst, bleiben bei b und c starke Rückstände, aber bei b fast eine ganze Skalenreihe mehr als bei c, was wieder damit in Parallele gebracht werden kann, daß der Entsilberungsrückstand bei c viel größer ist als bei b.

Von dem analogen Verhalten der Oxydationsmittel gegen die verschieden fixierten Negative scheint das Wasserstoffsuperoxyd eine Ausnahme zu bilden. Negative b und c werden zwar außerordentlich viel rascher von H_2O_2 (in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung) angegriffen, aber die Abschwächung erfolgt genau wie bei den a-Platten gradatim von den höchsten Lichtern an. Wahrscheinlich spielt hier die katalytische Wirkung des Silbers bei der Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion eine Rolle, um den Unterschied in seinem Verhalten gegenüber anderen Oxydationsmitteln zu Wege zu bringen.

Abgesehen von dieser Ausnahme zeigt sich in Übereinstimmung mit meiner eingangs zitierten früheren Arbeit, daß die eigenartige Verbindung von Silber mit Bromsilber, die in dem normalen Negativ außer reinem Silber vorhanden ist, trotz ihrer relativ geringen Menge von außerordentlichem Einflusse auf die chemischen Reaktionen der Negativsubstanz ist. Daß die bromsilberhaltige Nebensubstanz der Negative, deren Quantität mit dem angewendeten Fixiermittel

variiert, die Ursache der verschiedenen Reaktionen der Negative a, b und c ist, geht auch daraus hervor, daß die Oxydationsmittel, wenn man ihnen ein Lösungsmittel für Bromsilber zusetzt, auf alle drei Sorten von Negativen in fast genau gleicher Weise wirken, so Ferricyankalium + Thiosulfat, Persulfat + Rhodankalium.

Interessant ist der Befund, daß, während die oxydierenden Säuren, sowie Persulfat und Ferricyankalium am meisten die b-Negative affizieren, d. h. diejenigen, welche am wenigsten von der Substanz enthalten, welche wir als eine sehr feste Verbindung von Silber mit Bromsilber auffaßten, Kupferchlorid wie auch Eisenchlorid am raschesten und weitgehendsten auf diejenigen Negative reagieren, welche am meisten von jener Verbindung enthalten.

Der Schlüssel zu dem Verhalten speziell des Kupferchlorides dürfte wohl wieder in dem Umstande zu suchen sein, daß Kupferchlorid nicht nur unter Reduktion zu Chlorür das Silber in Chlorsilber überführen kann, sondern daß es auch Silberhalogenide löst. So werden auch mit Chromsäure u. a. entsilberte Negative von $CuCl_2$ ganz in Chlorsilber übergeführt, welches sich völlig in Thiosulfat oder Ammoniak löst.

Die vorstehend erweiterte Untersuchung über die Natur der Negativsubstanz stellt scheinbar eine Abschweifung von unserm eigentlichen Thema dar. Da aber die eigenartige Verbindung von Silber mit Brom, welche das Negativ nach der Entfernung des eigentlichen Silbers hinterläßt, in allen Reaktionen eine frappante Ähnlichkeit mit denen der Belichtungsprodukte der Silberhalogenide aufweist und überdies die relativ große Menge jener Verbindung in dem Negativ-Entsilberungsrückstande das Studium derselben

hier verhältnismäßig leichter macht, so wird man zur Gewinnung eines besseren Verständnisses jener analogen Reaktionen eine vorläufig hypothetische Wesensgleichheit der Photobromide oder Subbromide antizipieren können, einerlei ob dieselben durch die Lichtwirkung oder durch die Entwicklerreduktion entstanden sind. Das Nachtragskapitel gibt hierüber weiteren Aufschluß.

Zu Anfang dieses Kapitels sahen wir, daß für die Reaktion des photochemischen Zersetzungsproduktes der Silberhalogenide in hohem Grade die *Korngröße* maßgebend ist. Auch bei dem Studium der Natur des latenten Lichtbildes spielt der *Reifungsgrad* der Emulsionen eine so beträchtliche Rolle, daß derselbe zu ganz falschen Schlüssen über die Natur der photochemischen Veränderung verführen kann.

Der einzige Beweis für eine Abspaltung von Halogen schon bei relativ kurzer Belichtung des Bromsilbers besteht in der Tatsache, daß das latente Lichtbild nach primärem Fixieren durch alle Agentien, welche sowohl Silber wie Bromsilber lösen (beispielsweise durch Farmerschen Abschwächer) zerstört wird. Dies ist weder durch eine rein physikalische Veränderung des Bromsilbers, noch durch eine Veränderung des Bindemittels, wie auch schon angenommen worden ist, zu erklären. Nun zeigen zwar alle *feinkörnigen* Halogensilberschichten, daß sie sich *nach gleicher Exposition*, wie sie für die normale *chemische* Entwicklung ausreicht, physikalisch („primär“ oder „sekundär“, d. h. vor oder nach dem Fixieren) entwickeln lassen und zwar bis zu den schwächsten Lichteindrücken und in ziemlich derselben Gradation wie bei normaler Entwicklung. Allein dieses Verhältnis verschiebt sich beträchtlich mit dem Rei-

fungsstadium der Emulsionen. Exponiert man eine hochempfindliche Trockenplatte „normal“ d. h. nicht länger als für die gewöhnliche chemische Entwicklung erforderlich ist, so erhält man bei physikalischer Entwicklung (ob vor oder nach dem Fixieren macht keinen großen Unterschied) kaum Andeutungen des Bildes nur in den am stärksten belichteten Partien. Um ein vollständiges Bild bei physikalischer Entwicklung zu erzielen, ist bei den gewöhnlichen hochempfindlichen Trockenplatten eine Expositionszeit erforderlich, die sich auf das mindestens 15—20fache von der für die gewöhnliche Entwicklung ausreichenden beziffern läßt. Emulsionen mittlerer Korngröße, z. B. Albertsche Kollodium-Emulsion oder Diapositiv-Platten des Handels, bedürfen für die physikalische Entwicklung eine etwa 6—8 mal längere Belichtungszeit als bei gewöhnlicher Hervorrufung usw. Ich hatte aus diesen Befunden ursprünglich geschlossen, daß bei gereiftem Bromsilber der Eintritt der chemischen Entwicklungsfähigkeit *eher* erfolge als eine *Reduktion* des Bromsilbers, mit andern Worten, daß das latente Lichtbild *in seinem ersten Stadium* in einer rein *physikalischen* Veränderung des Bromsilbers bestehe. Allein spätere Versuchsreihen zeigten, daß zwar, wenn physikalische Entwicklung möglich ist, auch stets ein Reduktionskeim vorhanden ist, daß man aber *nicht umgekehrt* aus dem Ausbleiben physikalischer Entwicklung auf *Mangel* an Reduktionsspuren schließen darf. Vielmehr spielt die *Art der Verteilung* der geringen Menge von reduziertem Bromsilber in dem ursprünglichen Korn, einerseits in dem ungereiften feinkörnigen, andererseits in dem gereiften grobkörnigen Halogenid, offenbar eine ausschlaggebende Rolle bei der physikalischen Entwicklung. So erscheint es auch besonders auf-

fallend, daß nur die feinkörnigen Schichten eine so rasche Abscheidung des Silbers aus seiner Lösung ermöglichen und daß nur sie eine intensive Dekkung erreichen lassen. Daß feinkörnige Schichten sich besser mit Edelmetallösungen tonen lassen, ist allgemein bekannt, und Luther[1]) hat bereits ausgeführt, daß der verschiedene Grad der Oberflächenspannung die Ursache dieses Verhaltens ist. Nun lassen sich an primär fixierten Schichten von feinkörnigem, resp. grobem Bromsilber direkt keine unsere Frage entscheidenden Experimente anstellen, da wir ja nur indirekt aus der Fähigkeit, sich physikalisch entwickeln zu lassen, das Vorhandensein von Reduktionskeimen schließen konnten.

Da die folgenden Versuche aber zeigen, daß auch feinkörniges Silber, unter gleichen Bedingungen wie grobkörniges erzeugt, sich ungemein rascher und intensiver durch den physikalischen Entwickler verstärken läßt, so ergibt dich daraus die Wahrscheinlichkeit, daß auch bei den geringen Mengen von Keimsubstanz auf primär fixierten Schichten die Größe des Korns von wesentlicher Bedeutung ist.

Hochempfindliche Schleußner-Platten wurden neben Chlorbromsilberplatten derselben Provenienz (analog hergestellte reine Bromsilber-Diapositivplatten derselben Korngröße ergaben dasselbe Resultat) nach vorausgehender Belichtung im annähernden Empfindlichkeitsverhältnisse 50 : 1 belichtet und bis zur annähernd gleichen (mittleren) Schwärzung in Metol-Soda entwickelt und im saurem Fixierbade fixiert. Die Vergleichsplatten unterscheiden sich durch den mehr braunen Ton der feinkörnigen Emulsion voneinander und es wurde daher, um einen Versuchsfehler

[1]) Luther, Die chemischen Vorgänge in der Photographie, Halle 1899, S. 88.

zugunsten der feinkörnigen Emulsion zu vermeiden, die hochempfindliche Platte zu einer deutlich größeren Schwärzung entwickelt. Je eine Hälfte der beiden Platten wurde nach gründlichem Waschen im sauren Metol-Silber-Verstärker 5 Minuten lang entwickelt und wieder fixiert. Während die hochempfindliche Platte nur eine ganz schwache Verstärkung aufweist, ist die feinkörnige Schicht bis zur völligen Undurchsichtigkeit verstärkt worden. Die beigegebenen mikrophotographischen Kornaufnahmen zeigen zur

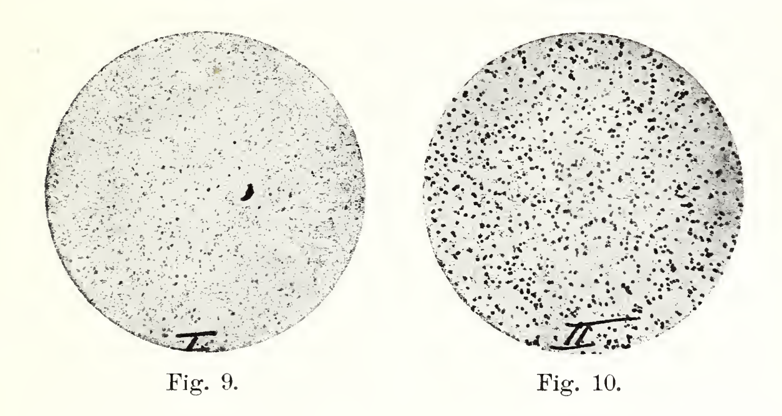


Fig. 9. Fig. 10.

Evidenz, daß das feine Korn der Diapositivplatte viel größer geworden ist, während bei der hochempfindlichen Platte ein Wachstum des Kornes kaum mit Sicherheit festzustellen ist.

Fig. 9—12 stellen das reduzierte Korn bei 1000facher Vergrößerung dar[1]). Fig. 9 ist die unverstärkte, Fig. 10 die verstärkte Diapositivplatte. Das Korn der unverstärkten Diapositivplatte (Fig. 9) ist so fein, daß es schwer hielt, bei der Aufnahme scharf

[1]) Man stellt hierbei sozusagen „Dünnschliffe" der Emulsion her, indem man die losgelöste und geschmolzene Emulsion mit Wasser verdünnt und neu gießt.

einzustellen; es wurde deshalb eine Stelle der Schicht ausgesucht, welche zufällig auch das eine gröbere Partikelchen enthielt, auf welches eingestellt wurde. Fig. 11 und 12 sind das so auffallend viel gröbere Korn der hochempfindlichen Platten; die Wirkung der physikalischen Verstärkung bei Fig. 12 ist bei den wenigen Körnern nicht zu erkennen. Um gleichzeitig mehr Körner auf ein Mikrophotogramm zu bringen, wurden von der grobkörnigen Platte auch Aufnahmen bei geringerer Vergrößerung gemacht; so bei

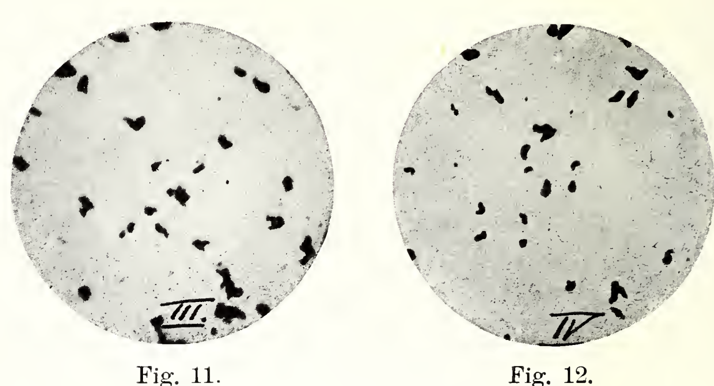


Fig. 11. Fig. 12.

400facher Vergrößerung. Auch hier ließ sich ein Einfluß der physikalischen Verstärkung, wie ihn Fig. 10 gegenüber Fig. 9 so deutlich zeigt, nicht sicher feststellen. Fig. 13 und 14 stellen endlich noch einmal das Korn der hochempfindlichen Platte in *unverdünntem* Zustande der Emulsion (s. die vorige Fußnote) und bei ca. 100facher Vergrößerung dar; auch in diesem Falle ist eine merkbare Kornvergrößerung (bei Fig. 14) durch die Verstärkung kaum zu erkennen.

Der mikroskopische Befund lehrt also ebenso wie die einfache, direkt sichtbare Zunahme der Schwärzung der Platten, daß das feinere Korn außerordentlich viel

leichter und viel mehr Silber anzieht als das grobe. Sogar primär fixierte Diapositivplatten entwickeln sich bis zur völligen Undurchsichtigkeit viel rascher als ein bereits stark entwickeltes Negativ, bei dem doch die auslösende Silbermenge unendlich viel größer ist. Eine wesentlich verlängerte Entwicklungsdauer ändert an dem Verhalten der verschiedenen Emulsionen gegen die physikalische Hervorrufung, resp. Verstärkung nichts.



Fig. 13.

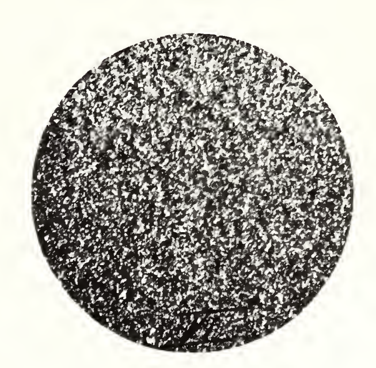


Fig. 14.

Die Korngröße ist also, wie aus dem Verhalten fertig entwickelter und fixierter Platten gegen physikalische Verstärkung hervorgeht, von großem Einfluß auf die Abscheidung naszierenden Silbers aus übersättigter Lösung. Es ist nun nicht schwer, sich vorzustellen, daß auch nach primärer Fixierung das wahrscheinlich als Umhüllung des herausgelösten Bromsilbers stehen bleibende Silber nach Maßgabe seiner Verteilung die Auslösung bewirken wird und daß bei grobkörnigem Bromsilber relativ mehr Reduktion eingetreten sein muß, um den erforderlichen Auslösungskeim zu bilden als bei dem feinkörnigen, das auch durch die größere Kornzahl und damit

die Oberfläche mehr Anziehungspunkte darbietet. Die erforderliche, mit der Korngröße annähernd zunehmende Belichtungsdauer des Bromsilbers wie auch des Chlorsilbers für physikalische Entwicklung gegenüber der erforderlichen Exposition mit nachfolgender chemischer Reduktion des Halogenides findet also durch jenen Einfluß der Korngröße eine hinreichende Erklärung, und meine Hypothese von einer beim gereiften Korn der Halogenabspaltung vorausgehenden nicht-chemischen Umwandlung durch das Licht verliert damit ihre Grundlage.

Daß bei ungereiften Emulsionen der Unterschied zwischen chemischer und physikalischer Entwicklung anscheinend lediglich darin besteht, daß das aus übersättigter Lösung an den Belichtungskeimen sich niederschlagende Silber im ersten Falle der Bildschicht, im zweiten der Entwicklerlösung entnommen wird, kann füglich nicht bestritten werden. Die Annahme einer völligen Identität der beiden Entwicklungsarten auch bei hochempfindlichen Emulsionen bietet aber trotz des Ergebnisses der vorstehenden Untersuchung doch erhebliche Schwierigkeiten, wie wir weiter unten (Kap. V, S. 168 u. f.) sehen werden.

Zum Verständnis der Natur des latenten Lichtbildes ist es notwendig, noch eine Reihe von Reaktionen zu erwähnen, die man gewöhnlich als eine „Zerstörung des latenten Bildes“ bezeichnet hat. Es ist dies die Erscheinung, daß nach Behandlung mit gewissen Agentien, wie Salpetersäure, Bromwasser, Chromsäure, Halogeniden von Schwermetallen etc. das latente Bild unter Anwendung der üblichen Entwickler in der gewohnten Entwicklungsdauer nicht mehr hervorgerufen werden kann. Daß die vermeintliche Zerstörung des latenten Bildes in der Hauptsache nur eine Verhinderung der Ent-

wicklung ist, hat eingehend zuerst Sterry[1]) in seiner Abhandlung ausgeführt: „Über die beiden latenten Bilder, das organische und das anorganische“. Sterry benützt als Reagens für seine „beiden latenten Bilder“ Bromwasser; auch Salpetersäure läßt sich für denselben Zweck verwenden, wie ich zu Anfang meiner Untersuchungen[2]) über das „Photobromid“ ausführte, ohne damals schon den Zusammenhang mit Sterrys Arbeit zu erkennen. Besser und angenehmer als Brom und Salpetersäure wirkt, wie Eder[3]) bei seinen Arbeiten über die Solarisation fand, die Chromsäure, weil Brom durch seine Gelatinegerbung Komplikationen veranlaßt, Salpetersäure aber die Gelatine zerstört. Nun wird zwar allgemein angegeben, daß Chromsäure das latente Bild „zerstöre“ (s. Eder a. a. O.), eine genaue Untersuchung zeigt jedoch, daß, ganz wie Sterry bezüglich der Bromwirkung behauptet, in der Hauptsache nur eine Entwicklungsverhinderung vorliegt. Sterry schreibt a. a. O.: „Der Einfluß des Broms (auf das latente Bild) besteht in der Verzögerung der Entwicklung, welche dennoch eintreten wird, wenn nur genügend Zeit dazu gewährt wird.“ — „Es besteht keine Schwierigkeit, praktisch das anorganische Bild mittelst des Broms auszulöschen und doch das organische entwicklungsfähig zu erhalten. Im allgemeinen scheint daher das organische Bild weit stabiler als das anorganische zu sein.“ Bekanntlich versteht Sterry unter dem „organischen“ Bilde das nach primärer Fixierung verbleibende latente Bild. Merkwürdigerweise hat man dieses latente Bild und zwar

[1]) Eders Jahrb. 1899, S. 301, nach Photographic Journal 1898, Bd. XXII, S. 264 u. f.

[2]) Photogr. Korresp. 1902, S. 696.

[3]) Eders Jahrb. f. 1903, S. 23.

auch das in dem chemisch so indifferenten Kollodium, vielfach für eine organische Silberverbindung gehalten. Schon Young[1]), der die Entdeckung der Entwickelbarkeit primär fixierter Schichten 1858 machte, ferner Hardwich (s. dessen unten zitiertes Handbuch) halten das Bild für organisch, und Carey Lea[2]) schließt besonders aus der außerordentlichen Widerstandsfähigkeit des primär fixierten latenten Bildes, z. B. gegen Quecksilbernitrat, auf die organische Natur („There is formed a compound of silver with some constituent of the collodion“). Wenn auch zu der Annahme der „organischen“ Natur dieses Bildes nach meiner Ansicht gar kein Grund vorliegt, so ist doch die Sterrysche Beobachtung bezüglich der Bromwirkung durchaus richtig, und das Verhalten der Chromsäure gibt für die Sterrysche These einen neuen Beleg.

Da die physikalische Entwicklung, wie ich oben erwähnt habe, eine erheblich verlängerte Exposition voraussetzt als die normale, so wurden zu diesen Versuchen Trockenplatten 10—20fach überexponiert, dann 15—20 Minuten in der Ederschen Chromsäure-Salpetersäure gebadet und eine Stunde in fließendem Wasser gewaschen. Bei der Entwicklung in Metol-Soda war die ungebadete Kontrollplatte nach 5 Minuten natürlich vollständig überentwickelt, auf der mit Chromsäure behandelten Platte nicht die geringste Spur einer Entwicklung zu erkennen; man pflegt dann zu sagen: „das latente Bild ist zerstört“. Entwickelt man nach dem Fixieren, so ist bei dieser langen Behandlung mit Chromsäure das Bild zwar auch deutlich abgeschwächt, der Unterschied ist aber nicht

[1]) Hardwich, Manual of Photogr. Chemistry London 1861, p. 42.

[2]) Brit. Journal of Photogr. 1865, p. 641.

groß. Badet man nur kurze Zeit in Chromsäure (2—4 Minuten), so ist das latente Bild für die chemische Entwicklung „zerstört“, das primär fixierte kaum verändert. Daß es sich aber bei der gewöhnlichen Entwicklung in erster Linie auch nur um eine allerdings enorme Entwicklungsverzögerung handelt, beweist die geduldige Beobachtung der Platte im chemischen Entwickler, auf der sich in einer Zeit von 1/2 bis 1 1/2 Stunden das völlige Bild entwickeln läßt.

Von erheblicher Bedeutung ist die Tatsache, daß auch bei primärer physikalischer Entwicklung im Metol-Silber-Verstärker jene Entwicklungsverzögerung durch die Behandlung mit Chromsäure bewirkt wird. Die Entwicklungsverhinderung erstreckt sich also doch offenbar auf eine Veränderung der Silberkeime, an denen sich bei beiden Arten der Entwicklung das weitere Silber abscheidet. Dies scheint zunächst damit in Widerspruch zu stehen, daß das Photobromid, welches sich bei kurz belichteten Bildern nur in der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren zu erkennen gibt, verhältnismäßig so resistent gegen oxydierende Agentien ist.

Die Lösung dieses scheinbaren Widerspruches ergibt sich sofort, wenn man zwischen der Oberfläche eines Bromsilberkornes und seinem Innern unterscheidet. Die gewöhnliche chemische wie auch die primäre physikalische Entwicklung sind offenbar in erster Linie von den Verhältnissen an der Oberfläche des AgBr-Kornes abhängig, während man sich sehr wohl vorstellen kann, daß bei der primären Fixierung durch Bloßlegung der durch das Licht veränderten Teile im Innern des ursprünglichen Kornes der Silberabscheidung neue Keimpunkte zur Ablagerung gegeben werden können. Die Ober-

fläche des Bromsilberkornes ist auch den oxydierenden Lösungen zugänglich, während begreiflicherweise bei der außerordentlich großen Beständigkeit der festen Lösung von Silber in Bromsilber die Schwierigkeit für die Oxydationsmittel, die Silberkeime im Innern des Kornes anzugreifen, bedeutend zunimmt. Auf die große Bedeutung der örtlichen Verteilung der durch das Licht reduzierten Keime im Bromsilberkorn hat bereits Kogelmann[1]) aufmerksam gemacht. Kogelmann sagt: „Doch ist es wohl möglich, daß an der Oberfläche des belichteten Bromsilberkornes ein „Punkt des Archimedes“ liegt, an dem die Forschung den Hebel ansetzt, um Moleküle und Atome aus den „Angeln zu heben“. Bei diesen seinen interessanten, wenn auch manchmal etwas phantastisch erscheinenden Versuchen und Betrachtungen weist auch schon Kogelmann, ähnlich wie später Sterry, darauf hin, daß die „Zerstörung“ des latenten Bildes durch sein „Ferribromid-Reagens“ nur ein scheinbar vollständiges sei, weil es nur an der Oberfläche wirken könne. Kogelmann schreibt: „Liegt X (d. i. das latente Bild) an der Oberfläche des Kornes, so muß es durch Substanzen, welche X „zerstören“, rasch angegriffen und zerstört werden. Liegt X im Innern des Kornes, so schützen die überlagernden oder umhüllenden — in großer Überzahl vorhandenen — unveränderten Bromsilbermoleküle den Körper X vor den Angriffen der „zerstörenden“ Substanz. — „Denn etwa: ebensowenig, wie in Glas Flüssigkeiten eindringen können — können in das Innere eines Bromsilberkornes Flüssigkeiten eindringen, weil die Moleküle des Kornes (wenn auch — als durch Lichtwir-

[1]) Franz Kogelmann, Die Isolierung der Substanz des latenten photogr. Bildes, Graz 1894, S. 39.

kung — gelockert gedacht) doch so enge Zwischenräume bieten, daß ein Eindringen in die inneren Lagen der Moleküle des Kornes unmöglich wird. —"

Die Rücksichtnahme auf die Verhältnisse der Verteilung der Spuren von reduziertem Bromsilber in dem belichteten Bromsilberkorne, die natürlich auch durch die jeweilige Größe des Kornes modifiziert sein wird, läßt also die zuerst etwas auffälligen Vorgänge bei der „Zerstörung" des latenten Bildes ebenso verständlich erscheinen wie das verschiedene Verhalten des Bromsilbers verschiedener Korngröße bei der physikalischen Entwicklung.

Für die Theorie des latenten Lichtbildes genügt also in allen Fällen die Annahme der Entstehung einer geringen Menge reduzierten Bromsilbers, welches mit dem chemisch unveränderten Halogenid desselben Kornes zu einer Art Verbindung oder festen Lösung zusammentritt. Fragen wir uns weiter nach der Natur dieser Substanz, so erscheint die Annahme einer festen Lösung von Silber in Bromsilber, wie wir sahen, die ungezwungenste und plausibelste. Die Forschungen von Zsigmondy[1]) und R. Lorenz[2]) drängen zu der Annahme, daß die vermeintlichen Subhaloide kolloidale Lösungen von Silber in Halogensilber sind. So bieten auch die oben geschilderten Reaktionen des vermeintlichen Silbersubbromids einen bemerkenswerten Beweis für den Satz von Zsigmondy (a. a. O. S. 57): „Ein Gemenge von kolloidalen Körpern kann sich unter Umständen wie eine chemische Verbindung verhalten und die Eigenschaften (d. i. das Verhalten gegen Reagentien) des

---

[1]) Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905.

[2]) Rich. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle 1905, II. Teil.

einen Körpers können in solchen Gemengen durch diejenigen des andern verdeckt werden.“ Zsigmondy ist der Ansicht, daß die schon von Kirchhoff und Bunsen, Rose und Andern beschriebenen „Subhaloide“ der Alkalien, ferner aber auch „alle Körper, bei denen der eine Bestandteil ein Metall, der andere ein kolloidales Oxyd, ein kolloidales Salz oder sonst ein Schutzkolloid ist“, auch speziell Silberoxydul und dessen Salze, die von Wöhler, v. d. Pfordten u. a. beschrieben wurden, kolloidale Lösungen der Metalle sind. Der genannte Forscher, dem wir auch die Lösung des alten Problems von der Natur des Cassiusschen Purpurs verdanken, sagt a. a. O. S. 59: „Es hieße aber die Zahl der scheinbaren chemischen Verbindungen ins unendliche vermehren, wenn man jeden derartigen Körper (die verschiedenen Zinnsäuren) als besonderes Hydrat oder als besondere allotrope Modifikation der Zinnsäure beschreiben wollte, und dennoch wird heute ähnliches bei andern kolloidalen Niederschlägen vielfach gemacht.“ Es ist fast unnötig, daran zu erinnern, daß hierzu die hypothetischen verschiedenen „Subhaloide“ des Silbers in der photographischen Literatur das treffendste Beispiel abgeben.

In seinen interessanten Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Salze, speziell die sogenannten Metallnebel, hat auch R. Lorenz (a. a. O. S. 64) dem latenten Lichtbilde eine Betrachtung gewidmet, das er, ebenso wie die Färbung der Salze durch Kathodenstrahlen, als eine feste Lösung von freiem Metall in dem Salze aufzufassen sehr geneigt ist.

Auch die „Photochloride“ faßt Lorenz in dieser Weise auf. „Wenn man bedenkt,“ sagt dieser

Forscher[1]), „daß Kolloide in so hohem Maße befähigt sind, andere Substanzen auf ihrer Oberfläche zu kondensieren, so kann man zweifelhaft werden, ob es wirklich nötig ist, in den Photochloriden Silberchlorür anzunehmen. Denkt man sich in einer kolloidalen Silberlösung teilweise kolloidales Chlorsilber gebildet, so wird dieses sofort die kolloidalen Silberteilchen auf seiner Oberfläche kondensieren. Van Bemmelen hat an andern kolloidalen Systemen bekanntlich den fundamental wichtigen Satz gezeigt: daß es Verbindungen gibt, die nicht nach dem Äquivalentgesetz zusammengesetzt sind, hingegen auf Absorption oder Agglutination in unbestimmten Verhältnissen beruhen. Derartige Verbindungen zwischen kolloidalem Silber und Chlorsilber könnten die Photochloride sein.“[2]) — Gerade diese Auffassung der Photohaloide als Absorptionsverbindungen dürfte uns dem Verständnisse ihrer Natur, speziell des Rückstandes der Negativ-Substanz nach der Herauslösung des Silbers, vielleicht näher bringen, da es besonders schwer wird, sich die Entstehung jener eigenartigen Verbindung von Silber mit Bromsilber bei dem Vorgange der Entwicklung und dann wieder die Abhängigkeit der Quantität des Entsilberungsrückstandes von dem Fixiermittel vorzustellen.

Lorenz weist a. a. O. S. 47 als Stütze seiner Anschauung auch auf die frappante Analogie der Metallnebelbildung und der Metalllösung in den schmelzflüssigen Elektrolyten zu den durch Metalle gefärbten Gläsern hin. Daß das Goldrubinglas

---

[1]) a. a. S. 69.

[2]) Das Nachtragskapitel VI bestätigt experimentell die Berechtigung dieser Auffassung.

aus einer kolloidalen Lösung des Metalles in dem Glasflusse besteht, ist durch die schönen Untersuchungen von Zsigmondy hinreichend bekannt geworden. Auch das Silberglas sowie die verschiedenen rotgefärbten Kupfergläser (außer dem mit Kupferoxyd blaugefärbten Glase), der Kupferrubin, der Hämatinon und der Aventurin, sind nach neueren Forschungen nicht als Kupferoxydulsilikate, sondern als Lösungen der Metalle aufzufassen. Zu der Annahme von Oxydulverbindungen bei den analogen Metallösungen bemerkt auch Lorenz (S. 56), ähnlich wie oben Zsigmondy: „Man darf es nicht als ein Privilegium der Elektrolyse geschmolzener Salze betrachten, daß man hier mit einer sonst nicht üblichen Leichtigkeit von chemischen Verbindungen spricht, die unsern sonstigen chemischen Ansichten nicht konform sind. Teilweise entstammt die Annahme derselben noch aus Zeiten, in denen diese chemischen Anschauungen noch nicht vollendet waren.“

Eine völlige Analogie besteht auch zwischen der Löslichkeit der Metalle in den geschmolzenen Salzen und den farblosen Lösungen von Gold oder Kupfer im Glasfluß. Kühlt man (nach Lorenz l. c. S. 51) Glas, in welchem metallisches Kupfer gelöst ist, rasch ab, so erstarrt die Schmelze farblos, weil die wirkliche Metalllösung farblos ist. Sobald man dieses Glas langsam anwärmt (sogenanntes „Anlaufenlassen“), so kondensiert sich das Kupfer metallisch aus der übersättigten Lösung zu Nebeln, welche die Ursache der Glasfärbungen sind.“ Das analoge Verhalten des Goldrubinglases hat Zsigmondy in Kapitel XVI seiner mehrfach zitierten Monographie eingehend geschildert. Die farblosen Gläser hält Zsigmondy nicht für kolloide, sondern

für übersättigte krystalloide Lösungen der Metalle.

Ob derartige Fälle von wirklicher Lösung auch bei dem latenten Lichtbilde eintreten, bleibe dahingestellt. Jedenfalls sind die Forschungen von Lorenz und Zsigmondy für die Theorie des latenten Bildes von der größten Bedeutung. Vielleicht ist die von Lorenz zuerst näher studierte Störung der Elektrolyse geschmolzener Salze durch die „Metallnebel" auch in Analogie mit dem Phänomen der Solarisation zu bringen, zumal da schon Kogelmann[1]) gefunden hat, daß solarisiertes Bromsilber schwerer durch den elektrischen Strom reduziert wird als unbelichtetes.

[1]) F. Kogelmann, Isolierung d. Substanz d. latenten Bildes. Graz 1894, S. 18.

III.

Über den sogenannten chemischen Schleier.

Die Kenntnis der Natur des chemischen Schleiers ist nicht nur an sich, sondern auch als Ergänzung zur Theorie des Reifungsprozesses wertvoll, wie schon am Schlusse des ersten Abschnittes (S. 54) angedeutet wurde. Man hat, eigentlich ohne zureichende Gründe, meistens angenommen, daß das „schleiernde", d. h. das ohne vorhergehende Belichtung entwicklungsfähige Bromsilber der Emulsionen, seine relativ leichte Reduktion im Entwickler einer allerdings minimalen vorhergehenden Reduktion durch die Gelatine beim Reifungsprozesse verdanke, da man als feststehend annahm, daß gewöhnliches unbelichtetes Bromsilber durch die photographischen Entwickler nicht oder doch wenigstens schwer reduziert würde.

Schon Abney[1]) hatte aber auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß das im Dunkeln aus wäßrigen Lösungen bei Bromsalz-Überschuß ausgefällte Bromsilber durch Entwicklerlösungen leicht reduziert wird und sich in dieser Beziehung von dem mehr oder weniger lange belichteten fast gar nicht unterscheidet. M. Andresen[2]) stellte dieses Verhalten

[1]) Eders Jahrbuch f. 1898, S. 420.
[2]) Eders Jahrbuch f. 1899, S. 143.

auch durch quantitative Analyse fest und Lüppo-Cramer[1]) hatte gelegentlich seiner Arbeiten über das Bromhydrochinon (Adurol) die unter den von Andresen angegebenen Bedingungen erhaltenen Resultate durchweg bestätigt gefunden und wiederholt auf die prinzipielle Bedeutung dieser Tatsache für die Theorie des Schleiers und des latenten Bildes aufmerksam gemacht. Andrerseits hatten schon früher Eder und Toth[2]), später V. Schumann, Luther und Schaum das bindemittelfreie Bromsilber der photographischen Reaktion sehr wohl zugänglich gefunden. Die Divergenz in diesen verschiedenen Befunden läßt sich nun nicht nur durch die verschiedene Reduktionskraft der angewandten Entwicklerlösungen, sondern auch durch die Verschiedenheit des Bromsilbers bei den verschiedenen Experimentatoren leicht erklären. Dies geht in deutlicher Weise aus dem Verhalten des Bromsilber-Hydrosols in verschiedenen Stadien hervor.

Für die Darstellung des Bromsilber-Hydrosols wurde in der Hauptsache nach Lottermosers[3]) Angaben verfahren. Zu 400 cm^3 Wasser wurde bei rotem Lichte 7·1 cm^3 einer 10 $^0/_0$ igen Bromkaliumlösung und hierzu 10 cm^3 10 $^0/_0$ iger Silbernitratlösung verdünnt mit 400 cm^3 Wasser zugegeben. Das so entstehende, schön opalisierende Hydrosol ändert sich nur sehr langsam (s. u.), ich stellte es aber für jede zusammengehörende Serie von Versuchen frisch her.

---

1) Photogr. Mitt. 1899, S. 245.

2) Eders Handb., Bd. III, 5. Aufl., S. 29.

3) Journal für praktische Chemie, Neue Folge, Bd. LXXIII, 1906, S. 374.

Dem geringen elektrischen Leitvermögen der Hydrosole entsprechend [1]) ist das Bromsilber-Hydrosol gegen Reduktionsmittel sehr beständig. Setzt man zu 200 cm^3 des Hydrosols 10 cm^3 Metol-Soda-Entwickler, so tritt eine Reduktion erst nach 10 bis 15 Minuten und auch dann noch nur langsam ein. Bevor die Reduktion beginnt, üben die im Entwickler vorhandenen Elektrolyte bereits einen „reifenden" Einfluß aus, indem die Opaleszenz erheblich dichter wird. Belichtet man das Hydrosol einige Sekunden bei Tageslicht, so reduziert der Entwickler momentan und vollständig zu schwarzem Silber; in der photographischen Terminologie ausgedrückt, läßt sich also das Hydrosol „schleierfrei und kräftig entwickeln" [2]). Wie mit zunehmender Reifung der Bromsilber-Gelatine aber nach und nach einzelne Körner auch ohne Lichtzutritt reduktionsfähig werden, wie weiter unten ausgeführt werden wird, so verhält sich auch das Hydrosol, nur tritt dessen Veränderung durch Elektrolyte, weil die Gelatine als „Schutzkolloid" fehlt, außerordentlich viel rascher und vollständiger ein.

---

[1]) Lottermoser, Anorganische Kolloide, Stuttgart 1901, S. 75 und 80; ferner Artur Müller, Die Theorie der Kolloide, Leipzig und Wien 1903, S. 53. Vergl. auch die Abhandlung von Arrhenius: „Über die Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloidsalze des Silbers" in Eders Jahrbuch für 1895, S. 201.

[2]) Eine der Solarisation entsprechende Verminderung der Reduktionsgeschwindigkeit durch lange Belichtung konnte ich beim Bromsilber-Hydrosol nicht konstatieren, indem nach zwei Tage langer Belichtung (helle Septembertage mit zeitweilig direktem Sonnenlichte) die Reduktion durch den Entwickler momentan und vollständiger erfolgte als nach der Belichtung von einigen Sekunden. Das Hydrosol wird durch jene lange Belichtung blaugrau gefärbt, ohne aber etwa merklich das Korn zu vergröbern.

Elektrolyte, welche den Entwickler nicht alterieren, können einfach dem Hydrosol zugesetzt werden, worauf man sogleich den Entwickler zufügt. Setzt man z. B. zu je 200 cm³ Hydrosol 50 cm³ der 10 % igen Lösungen von Na_2SO_4 oder KNO_3, so tritt sofort eine vollständige (weiße) Trübung ein. Fügt man zu der Lösung dann 10 cm³ Metol-Soda-Entwickler, so tritt schon nach 10 Sekunden Dunkelfärbung ein und das reduzierte Bromsilber fällt zu Boden. Elektrolyte, welche die Entwicklung stören würden, müssen vor derselben wieder von dem gereiften Hydrosol getrennt werden. Da das ausgefällte Bromsilber bei einigem Schütteln sich leicht zu Boden setzt, gelingt die Entfernung jener Körper leicht durch Dekantieren. Fällt man das Bromsilber-Hydrosol nun aus mit HCl, HNO_3, H_2SO_4, NH_4SO_4, KBr, NaOH oder Na_2CO_3 (50 cm³ der 10 % igen Lösungen auf je 200 cm³ Hydrosol), so wird das ausgefällte, dann ausgewaschene und wieder auf das ursprüngliche Volumen der Suspension gebrachte Bromsilber in 10—15 Sekunden glatt reduziert, während das ursprüngliche Hydrosol (trotz seiner unendlich viel feineren Verteilung!) mehr als ebensoviel Minuten braucht, um langsam reduziert zu werden. Zur genauen Kontrolle der Silberreduktion, die wohl deshalb auch notwendig ist, weil sich feinverteiltes Silber aus dem Hydrosol auch in heller Farbe reduzieren und so der direkten Beobachtung entziehen könnte, wurde das mit dem Entwickler versetzte Hydrosol auch in verschiedenen Stadien „fixiert“. Es wurde der Entwickler zunächst mit Bisulfit abgestumpft und alsdann Thiosulfatlösung zugegeben. Das reine Hydrosol gab so erst bei 10 Minuten langer Einwirkung des Entwicklers Spuren von Reduktion zu erkennen, während die mit den Elektrolyten behandelten Lösungen schon nach ½ Minute starke

Rückstände von schwarzem Silber hinterließen. Das Bromsilberhydrosol wird also durch jene Elektrolyten vollständig „verschleiert“. Der Zusatz der Elektrolyte bewirkt eben nach Zsigmondy („Zur Erkenntnis der Kolloide“, Jena 1905, S. 140) nicht nur ein Zusammentreten der Teilchen, sondern auch eine Entladung derselben. Bei einigen Agentien, welche auch das Hydrosol „reifen“ und „verschleiern“, liegen die Verhältnisse etwas anders. Von Ammoniak wie auch von Rhodansalzen darf man nur geringe Mengen nehmen, weil sich sonst das Bromsilber-Hydrosol einfach auflöst; das AgBr setzt sich dann sehr langsam ab, doch wird der Teil, der sich sedimentiert, sehr leicht reduziert. Cyankalium und Thiokarbamid lösen entweder das AgBr auf oder wirken gar nicht, während sie das Carey Leasche Silberdextrin auch in kleinen Mengen pektisieren. Wasserstoffsuperoxyd[1]) und Bromwasser trüben das Hydrosol nicht, was nicht unwichtig zu registrieren ist, da diese Körper ebenso wie die Mineralsäuren und Schwermetallsalze (s. u. S. 131 u. f.) die gereifte Bromsilbergelatine verschleiern.

Wie durch Elektrolyte fast momentan, so geht das Bromsilber-Hydrosol beim ruhigen Stehen („Altern“ der Hydrosole nach Graham[2]) langsam auch von selbst in den grobkörnigen Zustand über. Diese langsam zunehmende Trübung macht sich schon nach wenigen Stunden bemerkbar. Wenn das Hydrosol nach drei bis vier Tage langem Stehen sich teilweise abgesetzt hat, wird es vom Entwickler momentan vollständig reduziert, aber auch in den Zwischen-

---

[1]) Wasserstoffsuperoxyd ist nach Bredig („Anorganische Fermente“, Leipzig 1901, S. 47) annähernd Nichtleiter.

[2]) Nach Lottermoser, Zeitschrift für Elektrochemie 1906, S. 628.

stadien, so z. B. nach zwei Tagen, wenn die Opaleszenz in eine milchartige Trübung übergegangen ist, wirkt der Entwickler (in den oben angegebenen Mengenverhältnissen) bereits in kurzer Zeit reduzierend.

Die Tatsache, daß das Bromsilber-Hydrosol, bei dem die Möglichkeit einer Reduktion bei der Reifung ausgeschlossen ist, doch mit zunehmender Reifung leichter reduziert wird, gibt also eine wichtige Unterlage für die von mir mehrfach betonte Anschauung, daß nicht nur die Reifung, soweit sie sich in der Empfindlichkeitserhöhung äußert, sondern auch der sogenannte chemische Schleier hochgereifter Emulsionen nicht durch eine spurenweise Reduktion des Bromsilbers erklärt zu werden braucht, sondern daß molekulare Veränderungen des Bromsilbers ebenfalls beide Vorgänge verständlich erscheinen lassen. Andrerseits löst die Verschiedenheit in dem Verhalten verschiedenen Bromsilbers gegen Entwickler [1]) die Widersprüche in den Befunden der oben zitierten Autoren [2]). Besonders interessant erscheint mir hierbei zu erwähnen, daß Viktor Schumann bei seinen älteren Versuchen [3])

[1]) Die Energiedifferenz zwischen suspendiertem und kolloidal gelöstem Silber pro Grammatom ist nach Zsigmondy („Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905, S. 15) größer als die zwischen den allotropen Modifikationen von Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel etc.

[2]) Schaum (Eders Jahrb. f. 1904, S. 74) beobachtete auch bei seinem bindemittelfreien (aber bereits sedimentierten) Bromsilber Reifungserscheinungen, wenn er die Schichten in trocknem Zustande längere Zeit auf 65° erhitzte. Bei mehrstündigem Erhitzen erhielt der genannnte Forscher auch Schleierbildung.

[3]) Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Bd. CII, Abt. IIa. Oktober 1893, S. 994 u. f.

zur Herstellung ultraviolett empfindlicher Platten, in denen er das Bindemittel vermied, zweifellos schon das Bromsilber-Hydrosol in Händen gehabt hat, denn er arbeitet bereits (a. a. O. S. 1004) mit ebenso stark verdünnten Lösungen (2 g $AgNO_3$ auf 4 l Wasser) wie Lottermoser a. a. O. und benutzt für seine Platten den Teil des Hydrosols, der sich nach zwei Tagen als Sediment absetzt. Schon aus Schumanns Beschreibungen kann man entnehmen, daß das bindemittelfreie Bromsilber um so leichter schleiert, je gröber es ist. Dies war wohl auch der Hauptgrund, weshalb Schumann bei seinen späteren Arbeiten [1]) wieder Gelatine verwandte, welche nicht nur die Entstehung eines feinen Kornes bewirkt, sondern auch mit ihrer Schutzwirkung gegen die Reduktion hinzutritt.

Daß Lichtbild und Schleier in chemischer Beziehung prinzipielle Verschiedenheiten aufweisen, daß die alte Anschauung, der Schleier sei nur eine beginnende Reduktion derselben Art, wie sie das Licht hervorruft, nicht haltbar ist, werden wir im Laufe dieses Kapitels ausführlich zu erörtern Gelegenheit haben. Auf einem ganz anderen Wege gelangt man aber auch zu einem wichtigen Ergebnis nach dieser Richtung. Wenn die Auffassung, daß der Reifungsprozeß, soweit dieser die Empfindlichkeitssteigerung bewirkt, wenn auch nur zu einem Teile in einer spurenweisen Reduktion des Bromsilberkornes bestehe und der durch diese Reduktion entstehende Keim gleichzeitig den latenten Schleier darstelle, in dieser Einfachheit richtig wäre, so müßte jedem einzelnen Bromsilber-Korn einer gereiften

[1]) Annalen der Physik, Vierte Folge, Bd. V, 1901, S. 349 u. f.

Emulsion ein Reduktions-Keim entsprechen. Die im Entwickler erzielte Schwärzung einerseits der belichteten, andererseits der unbelichteten Körner könnte also nicht durch eine verschiedene Zahl, sondern nur durch die verschiedene Größe des reduzierten Korns bewirkt werden.

Um diese Frage zu prüfen, habe ich die Schwärzungen unbelichteter und belichteter Trockenplatten mikroskopisch studiert. Es genügt allerdings für derartige Anwendungen des Mikroskopes die bloß okulare Betrachtung, doch ist es, um subjektive Täuschungen zu vermeiden, rationeller, mikrophotographische Aufnahmen zu machen, die sich nebeneinander vergleichen lassen. Das mikroskopische oder mikrophotographische Studium einer reduzierten Trockenplattenschicht als solcher ist hierbei nicht durchführbar, selbst wenn man, wie es Schaum[1]) und Bellach[2]) in ihren grundlegenden Arbeiten getan haben, nur kurz entwickelt. Die einzelnen über- und nebeneinander liegenden Körner verwachsen bei der Reduktion derartig und stellen bei mikroskopischer Betrachtung meist so komplizierte Gebilde dar, daß die Beurteilung des einzelnen Kornes zur Unmöglichkeit wird. Ich habe deshalb bei all' derartigen Versuchen den Modus eingeschlagen, den Bellach in seiner zitierten wichtigen Inaugural-Dissertation bei der Mikrophotographie des unentwickelten Plattenkorns angegeben hat, d. h. die entwickelte Schicht nach dem Auswaschen vom Glase losgelöst, unter Zusatz von Wasser geschmolzen und in sehr dünner Schicht wieder auf Glas gegossen und

---

[1]) Schaum, Eders Jahrb. 1901, p. 280.

[2]) V. Bellach, Die Struktur der photogr. Negative, Marburg 1903.

getrocknet. Ein Deckglas kann man sich bei diesen Versuchen sparen, da auch das Immersionsöl keinen Einfluß auf die Gelatine ausübt. Macht man nun mikrophotographische Korn-Aufnahmen einerseits des chemischen Schleiers, andererseits des Lichtbildes nach gleich langer Entwicklungsdauer, so ist leicht und mit gleichbleibender Sicherheit unter den verschiedensten Bedingungen zu beobachten, daß die Schwärzung,

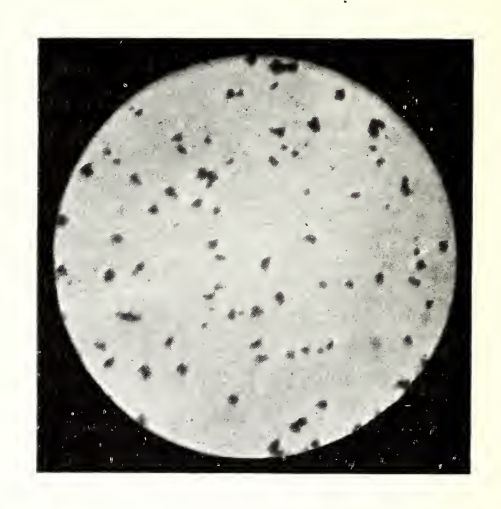


Fig. 15.

welche den Schleier bedingt, nicht durch eine verschiedene Korngröße bei gleicher den durch die Belichtung veränderten Körnern entsprechenden Zahl verursacht wird, sondern daß der Schleier sich in gleicher Entwicklungszeit in durchschnittlich genau gleicher Größe und Form entwickelt wie das belichtete Korn, daß diese Körner nur spärlicher verteilt sind. Die beiden Mikrophotogramme illustrieren das Gesagte sehr instruktiv. Fig. 15 ist das

Bild der belichteten Schicht, Fig. 16 das der unbelichteten.

Es scheint dieser Befund dafür zu sprechen, daß der chemische Schleier nur ein Accidens beim Reifungsprozeß ist, der bei ziemlich weitgetriebener Reifung wohl meist gleichzeitig auftritt, das aber nicht notwendig mit der Empfindlichkeitssteigerung zusammenhängt, nicht die Ursache derselben ist.

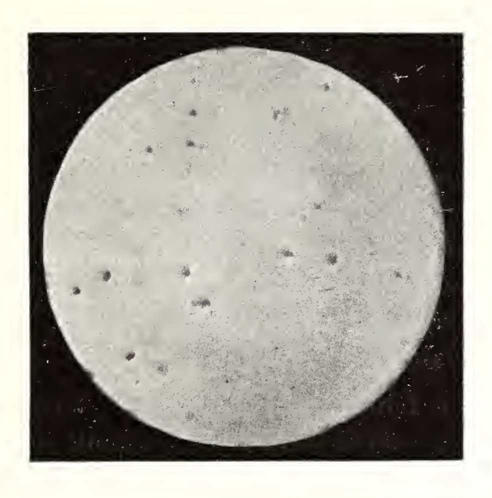


Fig. 16.

Unter den chemischen Reaktionen, welche auf eine prinzipielle Verschiedenheit von Schleier und Lichtbild hinweisen, ist zunächst die Wirkung des Bromwassers von Bedeutung. Dasselbe schwächt in bestimmter Konzentration[1]) das latente Lichtbild auf Trockenplatten ab, läßt den chemischen Schleier aber intakt, bei Kollodiumplatten wirkt sogar schon neutrale Brom-

[1]) Details dieser Versuche s. Photogr. Korresp. 1902, S. 634.

kaliumlösung so wie Bromwasser auf die Gelatineschichten, was oben (S. 24) mit der größeren „Schutzwirkung“ der Gelatine in Beziehung gebracht wurde. Wie Bromwasser wirken noch zahlreiche andere Körper[1]), so z. B. Ferricyankalium, Permanganat, auch Eisenchlorid, Kupferchlorid. Alle diese Körper wirken eher auf das latente Lichtbild als auf den chemischen Schleier, ja in bestimmten Konzentrationen fügen sie dem in den gereiften Emulsionen stets bereits vorhandenen Schleier ein nicht unerhebliches Plus zu, sogar Bromwasser ist in Konzentrationen, die mit der Plattensorte allerdings sehr variiert, imstande, Schleier zu erzeugen. Auch Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Persulfat verschleiern hochempfindliche Trockenplatten vollständig, während das latente Lichtbild bei gleicher Behandlung relativ wenig Einbuße erfährt. Auch das Wasserstoffsuperoxyd läßt ein latentes Lichtbild noch völlig intakt, wenn es seine bekannte verschleiernde Wirkung bereits bis zum Maximum getrieben hat.

Die von Russel entdeckte und auch vom Verfasser[2]) eingehender studierte Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf die photographische Platte ist von L. Graetz[3]) neuerdings als Strahlungserscheinung aufgefaßt worden. Graetz erhielt die Wirkung des Peroxydes auch, wenn er die Dämpfe durch einen Luftstrom möglichst fortleitete; er schaltete die Wirkung des sich entwickelnden Sauerstoffes aus und konstatierte das Hindurchgehen der Emanation durch dünne Metallblätter. Aus allem schließt Graetz, daß

---

[1]) Vergl. das Nähere Photogr. Korresp. 1903, S. 224.

[2]) Photogr. Korresp. 1902, S. 563.

[3]) Physikalische Zeitschrift 1902, Nr. 5, p. 160: 1903, Nr. 9, p. 271.

in der Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds eine Strahlungserscheinung vorliege, die jener der Kathoden- und Becquerel-Strahlen verwandt sei.

Nun hat bereits Graetz a. a. O. gesagt: „Die Eigenschaft der Emission derartiger Strahlung besonderen Charakters wird wohl nicht auf das Wasserstoffsuperoxyd[1]) beschränkt sein, und es erscheint nicht aussichtslos, nach anderen Körpern mit ähnlichen Eigenschaften zu suchen." So führte auch bald darauf Okt. Dony-Hénault[2]) die photographische Aktivität von mit Ozon behandelten Körpern auf die intermediäre Bildung von H_2O_2 zurück.

Es läge nun nicht fern, anzunehmen, daß auch jene anderen, vom Verfasser als verschleiernd nachgewiesenen Körper ihre Wirkung durch Strahlung ausüben könnten. Wenn hierüber meines Wissens auch noch keine Versuche angestellt worden sind, so erscheint es bei der Bedeutung dieser Reaktionen für die Theorie photographischer Vorgänge doch angezeigt, auf das Folgende aufmerksam zu machen.

Von Wichtigkeit ist zunächst, daß Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure etc. nur solche Platten verschleiern, welche einen „chemischen Schleier" besitzen[3]), woher sich auch die verschieden starke Wirkung auf verschiedene Plattensorten, die auch Graetz bezüglich des Wasserstoffsuperoxydes konstatierte, herleiten

---

[1]) Neuerdings hat R. A. Reiß noch weitere Körper gefunden, welche verschleiernd auf die Trockenplatten einwirken; von diesen seien besonders hervorgehoben Chlor, Kohlensäure und Essigsäure. (Revue Suisse de Phot. 1903, pag. 241 u. 325; Photographische Mitteilungen 1903, p. 286.)

[2]) Physikalische Zeitschrift 1903, Nr. 14, p. 416.

[3]) Photogr. Korresp. 1903, p. 227.

mag[1]). Da das Superoxyd auch das latente Bild zerstört und die Empfindlichkeit verringert, so könnte man eventuell annehmen, daß die strahlende Wirkung nur bei besonders hochempfindlichen Platten eintreten kann, während bei weniger gereiften Platten die chemische, oxydierende Wirkung soweit überwiegt, daß die Strahlung sich nicht bemerkbar machen kann.

Was aber die Wirkung jener chemischen Agentien von der des Lichtes als fundamental verschieden erscheinen läßt, auch wenn eine Strahlung vorliegen sollte, ist die Tatsache, daß das Licht zweifellos eine direkte Reduktion bewirkt, die bei einer ganzen Reihe jener verschleierndern Agentien ganz ausgeschlossen, bei andern, wie z. B. speziell dem Wasserstoffsuperoxyde in neutraler Lösung, zum mindesten höchst unwahrscheinlich ist. Über den Vorgang, der sich bei der Verschleierung durch Oxydationsmittel, Säuren, Metallsalze usw. vollzieht, haben wir bis heute kaum sichere Anhaltspunkte.

Wenn auch der sogenannte chemische Schleier, d. h. die ohne Lichtzutritt entwicklungsfähigen Körner einer Bromsilberschicht, die leichte Reduktion durch den Entwickler nicht einem bereits von der Reifung herrührenden Reduktionskeim zu verdanken brauchen,

---

[1]) Am merkwürdigsten verhält sich in dieser Beziehung das Bromwasser, dessen verschleiernde Wirkung ich bereits oben erwähnte. Manche Plattensorten werden durch kurzes Baden in ganz dünner Bromlösung (1 Liter Wasser + 5 cm^3 gesättigten Bromwassers) stark verschleiert; manche bleiben unverändert, wieder andere büßen sogar an ihrem chemischen Schleier ein! Ähnliche Unregelmäßigkeiten werden bei optischer Sensibilisierung mit einigen Isocyaninen beobachtet. Es sind dies alles Fälle, in denen die landläufige Chemie zu versagen scheint.

so lassen sich andrerseits doch bei allen hochempfindlichen Emulsionen wirkliche Reduktionskeime nachweisen. Dieser Nachweis gelingt mit Sicherheit durch die physikalische Entwicklung, am besten nach primärem Fixieren. Um andere Momente, wie etwa eine Rolle des Bindemittels oder ein bloßes Ablagern des Silbers aus der übersättigten Silber-Lösung des physikalischen Entwicklers ohne einen vorhandenen Auslösungskeim in der Schicht als Ursache einer „Entwicklung" auszuschließen, behandelt man eine Parallelplatte nach dem primären Fixieren zuerst kurze Zeit mit Farmerschem Abschwächer (Ferricyankalium + Thiosulfat), der jeden Reduktionskeim zerstört. Bleibt diese Platte bei der physikalischen Entwicklung klar, während in derselben Lösung die auf Reduktionskeime zu untersuchende Schicht sich entwickelt, so ist diese Entwicklung zweifellos der Auslösung durch die vorhandenen Reduktionsspuren zuzuschreiben.

Untersucht man nun in dieser Weise die verschiedenen Plattensorten verschiedener Provenienz und Qualität und vergleicht damit die Neigung derselben Plattensorten zum normalen, „chemischen" Schleier, so findet man, daß in keiner Weise ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Arten von latentem Schleier zu erkennen ist. Nach den Ausführungen zu Anfang dieses Kapitels ist dieses Resultat durchaus nicht überraschend. Da die physikalische Entwicklung, wie wir oben S. 108 sahen, in hohem Grade von der Korngröße abhängig ist, so richtet sich die Neigung zur Auslösung der Silberabscheidung aus der übersättigten Lösung des physikalischen Entwicklers auch nicht nur nach der Menge und Größe der Reduktionskeime, sondern auch nach deren Verteilung im Bromsilberkorn, und es kann eventuell,

ganz wie bei der Entwicklung eines Lichtbildes, in einer stark gereiften Bromsilberschicht mit relativ viel durch den Reifungsprozeß reduziertem Bromsilber die physikalische Entwicklung viel weniger intensive Schwärzung liefern als eine feinkörnigere Schicht, wenn die absolute Menge des reduzierten Silbers in derselben vielleicht auch geringer ist. Die physikalische Entwicklung ist eben kein ganz zuverlässiger Maßstab für Reduktionsspuren.

Andrerseits ist es klar, daß für den Eintritt stärkerer Reduktion bei der Reifung die Menge an Gelatine von ausschlaggebendem Einfluß sein wird. Ist das Bromsilber bei Anfang der Emulgierung gleich mit einer stärkeren Gelatinelösung in Berührung gekommen, so sind die Bedingungen für die Reduktion günstig, während dieselben für die Steigerung der Lichtempfindlichkeit und wohl auch für die Bildung des „chemischen" Schleiers ungünstig sind. Diese a priori einzusehenden Verhältnisse fanden bei den Versuchen, die ich mehrfach in großem Maßstabe anstellte, durchweg ihre Bestätigung. Auch die Entstehung von physikalisch entwickelbaren Reduktionsspuren sind eine Begleiterscheinung des Reifungsprozesses, doch läßt sich von dieser Art latenten Schleiers noch weniger als vom chemischen Schleier behaupten, ob derselbe mitbestimmend für die Empfindlichkeitssteigerung ist oder nicht. Vom latenten Lichtbilde unterscheidet sich der Reduktionsschleier gereifter Emulsionen sehr augenfällig durch seine unvergleichlich viel leichtere Zerstörbarkeit z. B. durch Chromsäure. Nach 5—10 Minuten langer Behandlung mit 2 %iger Chromsäure zeigte sich bei darauffolgender physikalischer Entwicklung nach primärem Fixieren stets der oft sehr intensive Reduktionsschleier völlig zerstört, während das latente

Lichtbild nur geringe Einbuße erlitt. Es ist auch diese Erscheinung leicht verständlich, da die Reduktionsspuren natürlich an der Oberfläche der Bromsilberkörner liegen, während dies beim Lichtbilde durchaus nicht der Fall ist, wie S. 115 u. f. diskutiert wurde.

IV.

Zur Kenntnis des Phänomens der Solarisation.

Die Oxydationstheorie der Solarisation, welche annimmt, daß die bei kurzer Belichtung entstehende Substanz des latenten Lichtbildes durch den Sauerstoff der Luft zu einer schwer reduzierbaren Substanz oxydiert würde, ist nicht nur nicht hinreichend begründet, sondern sie erscheint, wenigstens in ihrer Anwendung auf Bromsilber, geradezu absurd. Erscheint es doch schon höchst sonderbar, daß der Luftsauerstoff in dem kurzen Momente, der bei intensivem Lichte zum Eintritt der Solarisation ja genügt, sich des so widerstandsfähigen „Subbromids" bemächtigen sollte, desselben „Subbromids" des latenten Bildes, das im Dunkeln gegen den Sauerstoff und selbst starke Oxydationsmittel so indifferent ist.

Daß die Annahme einer Einmischung des Sauerstoffes der Luft in den Solarisationsvorgang unhaltbar ist, geht schon aus ganz einfachen Versuchen hervor. Schon Guthrie[1]) gab an, daß Chlorsilber unter Benzin genau so anläuft wie bei Luftzutritt, auch Carey Lea[2]) hielt die Tatsache, daß die

[1]) Eders Jahrbuch für 1891, S. 417.

[2]) Ebenda.

Schwärzung von AgCl unter Naphta ebenso erfolge wie ohne dieses, schon der Annahme entgegen, daß die Schwärzung im Lichte etwas mit Oxydation zu tun habe. Ich habe diese Versuche erweitert und gefunden, daß sowohl Bromsilber- und Chlorsilber- wie auch Quecksilberbromür- und Quecksilberjodürgelatine in ihrer photochemischen Veränderung kein anderes Verhalten zeigen, wenn sie unter Benzin oder Alkohol oder Äther belichtet werden. Auch die Solarisation der gewöhnlichen Bromsilbergelatine wird durch Benzin, Alkohol und Äther nicht im geringsten beeinträchtigt[1]).

Die Unwahrscheinlichkeit der Oxydationshypothese der Solarisation ergibt sich aber auch schon aus der ganz offensichtlichen Kontinuität der Wirkung des Lichtes auf das Bromsilber, da ja nicht der geringste Anhalt dafür geboten ist, daß die Substanz des normalen latenten Bildes von der des solarisierten qualitativ verschieden ist[2]), vielmehr allem Anscheine nach eine kontinuierliche Bromabspaltung erfolgt, wie das Auftreten des direkt sichtbaren Bildes beweist, welches bekanntlich nicht der Umkehrung fähig ist.

Schon von Abney ist bekanntlich der der Solarisation entgegenwirkende Einfluß „reduzierender" Körper im Sinne der Oxydationstheorie gedeutet worden, doch handelt es sich hierbei offenbar nicht um die reduzierende, sondern um die halogenabsorbierende Wirkung jener Körper.

---

[1]) Es genügte kurzes Trocknen der unter den Flüssigkeiten exponierten Platten, um ganz glatte Entwicklung zu erzielen.

[2]) Vergleiche auch Luther, Archiv für wissenschaftliche Photographie. Bd. I, p. 273; Bd. II, p. 35 u. f.

Den Unterschied von reduzierender und Halogen absorbierender Wirkung hat bereits H. W. Vogel[1]) in einer Polemik gegen Carey Lea im Jahre 1878 genügend hervorgehoben, indem er der Carey Leaschen Auffassung der Sensibilisatoren als Reduktionsmittel das Silbernitrat entgegenhielt, welches zweifellos ein Oxydationsmittel, infolge seiner starken Absorptionsfähigkeit für die Halogene aber der „Sensibilisator" par excellence ist.

Meine Vermutung, daß die Verhältnisse bei der Solarisation ebenso liegen würden, erwies sich bei der experimentellen Prüfung als vollkommen zutreffend. Trockenplatten wurden 1 Minute lang in 1 %igen Lösungen von Nitrit, Sulfit, Hydrochinon, Äthylendiamin, sowie in einer Lösung, die 1 % Silbernitrat und 2 % Zitronensäure enthielt, gebadet. Die Platten wurden getrocknet, neben Kontrollplatten unter einem Negativ bei Tageslicht einige Minuten belichtet, ausgewaschen und in Metol-Soda entwickelt. Während die ungebadeten Kontrollplatten völlig umgekehrte, gute Solarisationsbilder gaben, war bei den mit den angegebenen Lösungen imprägnierten Platten die Solarisation vollständig aufgehoben, und zwar am schönsten bei der mit Silbernitrat getränkten Platte, welche ein relativ gutes Diapositiv lieferte, während die mit den übrigen Körpern behandelten Schichten den „neutralen Zustand" noch nicht ganz überwunden hatten[2]).

Die Solarisation wird also am meisten aufgehoben durch Silbernitrat, welches, mit Zitronensäure ange-

---

[1]) Photogr. Mitteilungen, Bd. 14, pag. 140.

[2]) Daß $AgNO_3$ (bei Bromsilber-Kollodium) der Solarisation entgegenwirkt, wurde auch neuerdings von Eder bestätigt (Photochemie, Halle 1906, S. 287).

säuert, freie Salpetersäure enthielt und somit wohl sicherlich eher als Oxydationsmittel aufzufassen ist.

Zweifellos beruht also die Wirkung der „reduzierenden“ Körper, wie der Nitrite, Sulfite, Entwicklersubstanzen etc. einerseits, der löslichen Silbersalze andererseits, auf ihrer gemeinschaftlichen Fähigkeit, Halogen zu absorbieren. Von all den „Sensibilisatoren“, welche, indem sie das Brom aufnehmen, eine viel rascher fortgehende Reduktion des Bromsilbers durch das Licht veranlassen, trotz dieser viel stärkeren Reduktion aber die Solarisation verhindern, sind die Nitrite die geeignetsten zur eindeutigen Erklärung des Phänomens.

Mit Nitrit imprägnierte Platten (Trockenplatten, zwei Minuten in 2 % iger Lösung von Natriumnitrit gebadet und getrocknet) laufen im diffusen Tageslichte in wenigen Minuten viel stärker an als ungebadete Kontrollplatten in mehreren Stunden direkten Sonnenlichtes. Sehr hübsch läßt sich die Wirkung des Nitrits bei „mikroskopisch dünn“ gegossenen Schichten verfolgen. Während reine Schichten auch nach längster Belichtung bei mikroskopischer Betrachtung keine Veränderung des einzelnen Korns mit Sicherheit erkennen lassen, zeigt sich bei den imprägnierten Schichten bald vom Rande ausgehend ein Dunkelwerden des Korns, das immer weiter fortschreitet. Nach etwa einer Stunde Belichtung im Tageslicht zeigt sich das ganze Korn geschwärzt, das ursprünglich (kristallinische) Bromsilberkorn erscheint dabei vielfach zerrissen, wohl eine Folge der kleinen Bromexplosionen in seinem Innern.

Es mag hierzu noch bemerkt werden, daß nach der Belichtung ein Nitritbad keine Wirkung auf die Entwicklung der Platte ausübt und daß auch die An-

wesenheit von Nitrit während der Belichtung erst in den Stadien sehr starker Überlichtung sich geltend macht; bei 10facher Überexposition z. B. wirkt das Nitrit noch gerade wie bei normaler Exposition, d. h. das Bild erscheint etwas kürzer exponiert.

Die Wirkung der Sensibilisatoren bei solarisierender Belichtung besteht also zweifellos darin, daß eine viel weiter gehende Reduktion stattfindet und bei nachfolgender Entwicklung die Solarisation aufgehoben wird.

Abney[1]) hat gefunden, daß das Korn in der oberen Schicht einer solarisierten Schicht feiner ist als das einer normal belichteten. Diese Beobachtung ist zweifellos richtig; die Tatsache ist schon an dem bloßen Oberflächenglanz[2]) einer solarisiert belichteten und dann entwickelten Schicht zu erkennen.

Bei der Wichtigkeit der Frage, die eine verschiedene Korngröße solarisierter Schichten für die noch nicht vorhandene Erklärung der Solarisation wahrscheinlich beanspruchen würde, habe ich weitere Versuche angestellt, die unter anderen Bedingungen auch ein anderes Resultat lieferten.

Bei Abneys Untersuchungen, wie allen späteren, wird immer von einer Bromsilberschicht normaler Dicke ausgegangen, die nach der Belichtung im ganzen entwickelt wird und von der dann zur mikroskopischen Untersuchung dünne Schichten hergestellt werden, sei es durch direkte Schnitte wie bei Abney, sei es durch Wiederauflösung der reduzierten Schicht und Neugießen der verdünnten Emulsion.

---

1) Eders Jahrb. f. 1898, S. 394.

2) Photogr. Korresp. 1903, S. 494.

Gießt man nun von Anfang an genügend dünne Schichten von Bromsilbergelatine, indem man gewöhnliche gußfertige Emulsion mit 5—10 Teilen Wasser verdünnt und die Emulsion ähnlich, wie es bei der Herstellung von Lippmann-Platten [1]) geschieht, nach dem Gießen zum größten Teil wieder abschleudert, so gelingt es leicht, eine größere Anzahl Bromsilberkörner annähernd in einer Kornebene zu erhalten.

Belichtet man derartige dünne Schichten einerseits „normal", d. h. so lange, wie zu einer intensiven Schwärzung bei ganzer Schicht erforderlich ist, andererseits solarisierend, d. h. etwa 5—15 Minuten lang in hellem Tageslichte, worauf man 1—2 Minuten in Metol-Soda entwickelt, so erhält man unter verschiedenen Variationen von Belichtung und Entwicklung Körner, die sich nicht der Größe nach, sondern lediglich der Zahl nach unterscheiden. Besonders instruktiv fallen die Vergleichsmikrophotogramme aus, wenn man nach der Entwicklung nicht fixiert, sondern nur auswäscht, wodurch die ursprünglich vorhandenen Bromsilberkörner, die sich vom reduzierten Korn augenfällig unterscheiden, erhalten bleiben und damit zur Orientierung dienen können.

Fig. 17 zeigt die normal belichtete, Fig. 18 die solarisiert belichtete Hälfte einer Platte der oben beschriebenen Herstellung (Vergrößerung ca. 1000 fach). Bei Fig. 17 finden sich nur sehr vereinzelte, bei Fig. 18 eine sehr große Zahl unreduzierter Körner; die auf der solarisierten Platte vorhandenen vereinzelten geschwärzten Körner unterscheiden sich in der Größe wohl nicht von denen der Fig. 17.

---

[1]) Valenta, Photogr. in natürl. Farben, Halle 1894, S. 53.

Der Kornbefund der solarisierten Platte stellt sich also ganz ähnlich dar wie der des chemischen Schleiers[1]. Als instruktives Beispiel des Schleierkornes füge ich noch in Fig. 19 das Mikrophotogramm einer wie oben dünn gegossenen, unbelichteten und nur entwickelten Platte bei; man sieht hier wieder überzeugend, daß der chemische Schleier nur einzelne Körner betrifft und die übrigen, selbst solche in anscheinend unmittelbarem Kontakt, unbeeinflußt läßt.

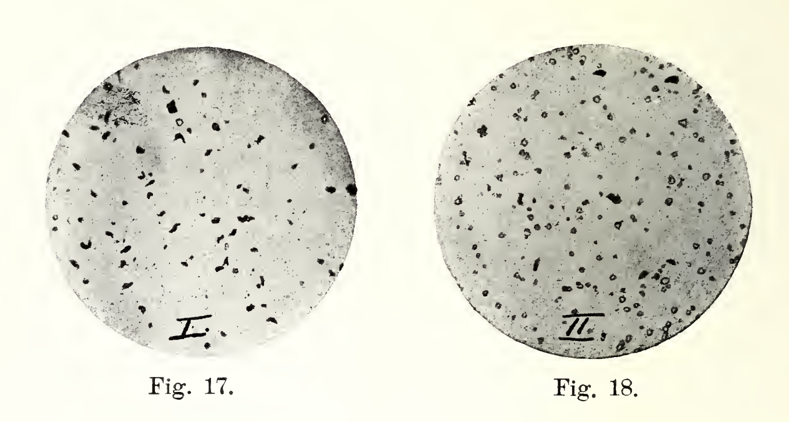


Fig. 17. Fig. 18.

Fig. 19 ist zwar kein unmittelbarer Vergleich zu 17 und 18, da eine andere Emulsion vorliegt, wie an der deutlicher kristallinischen Kornform unschwer zu erkennen ist; immerhin erläutert sie hinreichend die Ähnlichkeit, daß sowohl Schleier wie Solarisation Erscheinungen sind, die nur einen Teil der Körner derselben Schicht betreffen. Das heißt, daß die solarisierende Belichtung die Reduktionsmöglichkeit des AgBr aufhebt und die entstehende Schwärzung der wenigen Körner nur das ursprüngliche Schleier-

[1] S. oben S. 130/131.

korn darstellt. Die vermeintliche größere Feinkörnigkeit solarisierter Schichten, sowie auch der Oberflächenglanz derselben, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der größeren Zahl von reduzierten Körnern dieselben mehr verwachsen und dadurch in den tieferen Schichten, zu denen das Licht nicht so weit vordringt, größere Kornkonglomerate entstehen, während bei der spärlichen Zahl der Körner an der solarisierten Oberfläche dieses Zusammentreten nicht stattfinden kann.

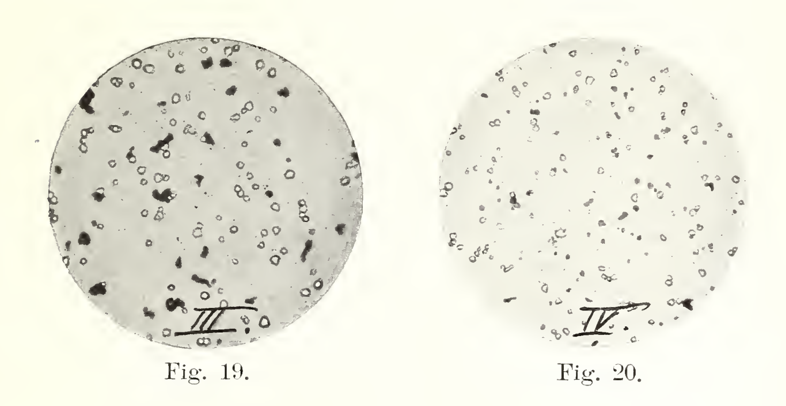


Fig. 19.   Fig. 20.

Die Untersuchung über Solarisationserscheinungen gerade so sehr dünner Schichten erscheint übrigens auch noch dadurch von besonderer Wichtigkeit, daß bei der dünnen Schicht Diffusionserscheinungen[1]) nicht ernstlich zu allerhand Hypothesen herangezogen werden können.

Kann somit von einer wesentlich verschiedenen Korngröße bei solarisiert belichteten und entwickelten

[1]) Über die sogenannte Gerbungstheorie der Solarisation vergl. Lüppo-Cramer, Wiss. Arb., Halle 1902, S. 44; Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 308; Weiß, Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. LIV (1906), S. 334 u. f.

Schichten im allgemeinen nicht die Rede sein, so spielt andererseits die Größe des ursprünglichen Bromsilberkornes eine ganz bedeutende Rolle bei der Entstehung des Solarisationsbildes. Dies ist schon bei Kollodiumemulsionen auffallend, die, wie ich bereits vor Jahren[1]) erwähnte, niemals eine so charakteristische völlige Umkehrung des Bildes zeigen wie die gewöhnlichen Trockenplatten[2]). Daß hierbei weder das Bindemittel als solches, noch die durch die Eigenart des Kollodiums bedingte geringere Dickendimension der Schicht ausschlaggebend ist, beweisen auch Ver-

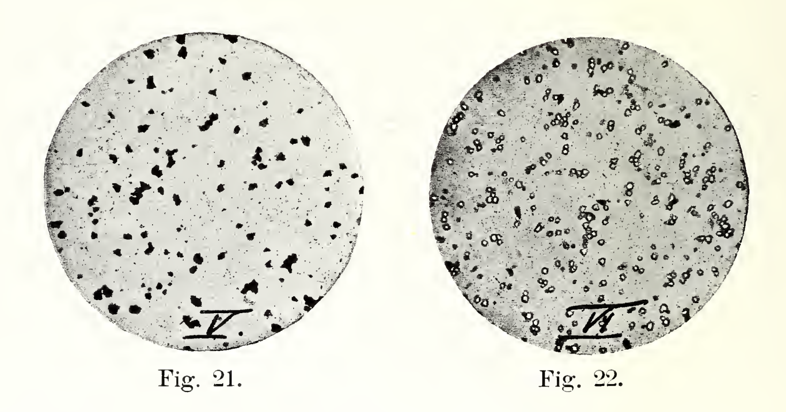


Fig. 21. Fig. 22.

suche an Bromsilber-Gelatine-Diapositivplatten. Die zu diesen Versuchen verwendeten feinkörnigen Bromsilbergelatineplatten („D") zeigten gegenüber den hochempfindlichen Schleußner „Spezial-Rapid-Platten" („S") von 16—17 ° Scheiner annähernd das Empfindlichkeitsverhältnis 1:60.

[1]) Photogr. Korresp. 1901, p. 350; ferner Lüppo-Cramer, Wiss. Arbeiten, Knapp, Halle 1902, p. 41.

[2]) Bei den „nassen Platten" bringt das aus später zu diskutierenden Gründen zu Solarisationserscheinungen leichter neigende Jodsilber andere Verhältnisse zustande.

Während aber Platte „S“ unter einem Negativ bei Tageslicht bereits nach 30 Sekunden ein vorzügliches, gut kopierfähiges Solarisations-Duplikatnegativ lieferte, läßt sich auf den Platten „D“ überhaupt kein irgendwie brauchbares Negativ erzielen, ob man unter der vermuteten Expositionszeit von $60 \times 30'' = 30'$ bleibt oder dieselbe bis zu mehreren Tagen belichtet. Immer entstehen zwar schwache Andeutungen einer Solarisation, indem sich z. B. der ganz freiliegende Bildrand etwas weniger stark im Entwickler schwärzt als die Partien, die im Originalnegativ sehr stark gedeckt sind; der Unterschied gegenüber der Platte „S“ ist aber von prinzipieller Bedeutung. Bromsilbergelatineplatten von außerordentlich feinem Korn, solche z. B., wie sie auf S. 63 erwähnt wurden, ließen überhaupt keine normalen Solarisationserscheinungen erkennen, selbst wenn so stark belichtet wurde, daß auch nach primärem Fixieren die direkte photochemische Veränderung deutlich erkennbar blieb, ebenso verhielten sich Chlorsilbergelatineplatten. Vergl. hierzu auch S. 151.

Die S. 143 beschriebene Methode der Kornuntersuchung, bei der die Verwendung einer sehr dünn gegossenen Schicht die Betrachtung der photographischen Veränderung in einer einzigen Kornebene gestattet, erweist sich besonders für das Phänomen der Solarisation sehr fruchtbar. Gerade bei solarisierten Schichten spielt der Umstand, daß in den oberen Schichten die Vorgänge sich anders gestalten können als in den unteren, eine erhebliche Rolle. Erinnert sei nur an den Versuch von Vidal[1]), der sehr stark überexponierte Schichten

[1]) Bull. de la Soc. Franç. 1898, p. 282; vgl. hierzu Photogr. Korresp. 1904, p. 122 und 213.

durch oberflächliches Fixieren normal entwickelbar machte, wie auch an meinem Bromwasserversuch bei Gelatineplatten [1]), bei dem ebenfalls in den oberen Schichten die Entwickelbarkeit ganz aufgehoben wird.

Wie wir bereits oben sahen, gestaltet sich die Solarisation in ihrer einfachsten Form, d. h. bei Vorhandensein nur einer Kornebene, so, daß die fortgesetzte Lichtwirkung, die Solarisation, tatsächlich die Reduktionsmöglichkeit des einzelnen Bromsilberkornes ganz aufhebt.

Auch die Solarisation kann man wieder auf verschiedene Weise verhindern und aufheben. Fig. 21 zeigt gegenüber Fig. 20 die Wirkung des Nitrits bei solarisierender Belichtung; während die nitritfreie Platte vollständig solarisiert ist, hat die Gegenwart von Nitrit die Solarisation ganz und gar verhindert, jedes AgBr-Korn ist durch den Entwickler reduziert worden. Genau dasselbe Resultat wurde durch Imprägnierung der Schicht mit Silbernitrat erreicht, da dieses eben als Halogenabsorptionsmittel genau wie Nitrit u. a. wirkt. Die Wirkung des Silbersalzes ist nur insofern nicht ganz so glatt wie die des Nitrites, als die Imprägnierung mit Silbernitrat auch unbelichtete Schichten etwas verschleiert, was sich auch bei mikroskopischer Betrachtung durch eine vergrößerte Zahl von Schleierkörnern bemerkbar macht. Die charakteristische, von mir früher (s. oben S. 140) beschriebene Aufhebung der Solarisation durch Silbernitrat wird durch jene Nebenerscheinung indessen keineswegs alteriert.

Auch die Aufhebung der bereits eingetretenen Solarisation durch geeignete Agentien läßt

[1]) Lüppo-Cramer, Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie, Halle 1902, p. 107.

sich sehr hübsch an dem Korn studieren. So zeigt Fig. 23 die Wirkung der Ederschen Chromsäure-Salpetersäure-Mischung[1]) auf die solarisierte Schicht; Platte 7 wurde 15 Minuten lang mit der Chromsäure behandelt und nach dem Auswaschen neben der solarisierten Kontrollplatte (Fig. 22) entwickelt; man sieht, daß die Chromsäure die meisten solarisierten Körner wieder in den Zustand übergeführt hat, in dem sie für den Entwickler reduzierbar sind.

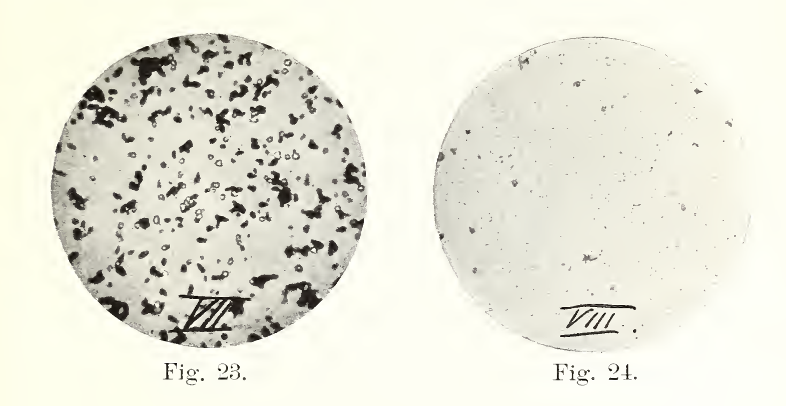


Fig. 23. Fig. 24.

Eine dritte Art von Aufhebung der Solarisation, wenn man so sagen darf, ist die durch primäres Fixieren. Es ist lange bekannt, daß die Solarisation auch bei physikalischer Entwicklung in die Erscheinung tritt. Sterry hat auch angegeben, daß sogar nach primärer Fixierung das solarisiert belichtete Bild solarisiert bleibe, oder, wie er sich ausdrückt, „daß das organische latente Bild der Umkehrung fähig ist“.

[1]) Eder, Photogr. Korresp. 1902, p. 647, Jahrbuch für 1903, p. 23, Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie etc. Wien 1904, II, p. 168.

Auch Eder[1]) beobachtete, daß das solarisiert belichtete Bild auf Bromsilber-Kollodium nach primärem Fixieren teilweise solarisiert bleibt. Der Verfasser erhielt ebenfalls mehrmals partielle Umkehrungserscheinungen nach primärem Fixieren gerade bei den oben erwähnten außerordentlich feinkörnigen Schichten, welche bei normaler Entwicklung nicht solarisierten. Auf gewöhnlichen Trokkenplatten hoher Empfindlichkeit erhielt ich indes, ebenso wie Kogelmann[1]), selbst bei tagelanger Be-

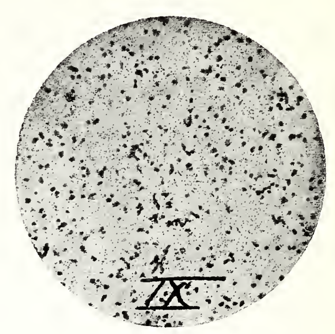


Fig. 25.

lichtung nach primärer Fixierung niemals Solarisation.

Hierbei wurden sowohl der saure Metol-Verstärker wie auch die sehr langsam arbeitende, von Neuhauß[3]) empfohlene Mischung zum Hervorrufen verwendet; stets mit demselben Resultat. Auch der mikroskopische Befund bestätigte in mehreren Versuchsserien, daß

---

[1]) Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 312.

[2]) Kogelmann, Isolierung der Substanz des latenten Bildes, Graz 1894, p. 23 und 24.

[3]) Neuhauß, Photographische Rundschau 1898, p. 257; 1905, p. 54.

mit der größeren Menge von Silber, die nach solarisierender Belichtung und primärer Fixierung zurückbleibt, auch bei physikalischer Entwicklung sich meistens viel zahlreichere Körner bis zur mikroskopischen Sichtbarkeit entwickeln als nach normaler Belichtung (Fig. 24 normal, Fig. 25 solarisiert belichtet).

Da nach den voraufgegangenen Untersuchungen in Kap. II auch nach primärem Fixieren Silber und Bromsilber in fester Verbindung zurückbleibt und die Reaktionen der photochemischen Umwandlungsprodukte in hohem Grade von der Größe des ursprünglichen Kornes abhängig sind, so dürfte die Aufklärung der rätselhaften Erscheinungen der Solarisation zum großen Teil wohl auch von einer näheren Kenntnis der Natur jener Lösungen von Silber in Bromsilber zu erwarten sein. Vorläufig fehlen uns hierüber alle Daten.

Das Verhalten der Halogenabsorptionsmittel bei solarisierender Belichtung führt leicht zu der Annahme, daß das bei der Belichtung abgespaltene Brom die Ursache der Umkehrung des Bildes ist. Diese Hypothese ist schon mehrfach ausgesprochen worden, am nachdrücklichsten wohl von Hurter und Driffield, sowie von Sterry. Die genannten Forscher nehmen noch übereinstimmend an, daß der Zustand der Entwicklungsfähigkeit des normalen latenten Bildes nur eine molekulare Umsetzung sei und das Brom, welches bei weiterer Belichtung abgespalten werde, die Entwicklung hindere und endlich die Solarisation durch Entwicklungsverhinderung[1]) veranlasse. Auch Sterry[2]) erklärt die solarisations-

[1]) Hurter und Driffield, Eders Jahrbuch für 1899, p. 202; The Photogr. Journal 1898 (Bd. XXII), p. 150.

[2]) Sterry, Eders Jahrbuch für 1899, p. 289, englische Original-Zitate nach The Photogr. Journ. 1898 (Bd. XXII), p. 264.

aufhebende Wirkung der „Sensibilisatoren" nicht mehr durch die Oxydationstheorie, sondern nimmt merkwürdigerweise an, daß sie „Brom von sich geben", wie es in der Übersetzung, „by returning the bromine", wie es im Original klarer lautet. So schreibt er auch in seinen Schlußfolgerungen, a. a. O. unter 5): „Wenn die Umstände es ermöglichen, daß ein Teil des Halogens wieder direkt, oder aus der Gelatine, zurückkommt, so ist die Entwicklung eine stärkere und die Neigung zur Umkehrung wird hinausgeschoben (delayed)".

Sehr klar hat sich auch Luggin[1]) dahin ausgesprochen, daß die bei starker Belichtung entstehende verhältnismäßig große Menge von „Subsalz" dem Bromsilber unter dem Einflusse steigenden Halogendruckes die Fähigkeit nehme, Keimpunkte für die Metallablagerung zu geben. Luggin hebt auch hervor, daß die Anwendung geeigneter „Sensibilisatoren" das wirksamste Mittel sei, den Bromdruck möglichst niedrig zu halten und damit die Solarisation hinauszuschieben. Luggin deutet also schon dasselbe an, was der oben S. 140 beschriebene Versuch mit Silbersalz-Imprägnierung der Schicht beweist. Zu der Lugginschen Erklärung scheint mir auch sehr gut zu stimmen, daß bei größerem Korn die Solarisationserscheinungen deutlicher hervortreten, wie oben S. 147 gezeigt wurde. Auch das so viel leichtere Solarisieren des Jodsilbers[2]) paßt sehr gut zu der Lugginschen Auffassung. Jodsilbergelatine zeigt schon starke Solarisationserscheinungen lange bevor noch eine direkt sichtbare Schwärzung einge-

---

[1]) Eders Jahrbuch für 1898, p. 162.

[2]) Vergl. Photographische Korrespondenz 1903, p. 614, Absatz 5, s. auch Eders Handbuch, II. Aufl., 6. Heft, p. 77.

treten ist, indem hier wahrscheinlich viel geringere Mengen von Halogen schon genügen, um den für die Umkehrung erforderlichen Halogendruck zu leisten.

Chlorsilbergelatine liefert in eklatanter Weise das umgekehrte Extrem. Es läßt sich ein normales Bild frei von jeder Umkehrungserscheinung noch „entwickeln", resp. verstärken (sowohl im chemischen wie im physikalischen Entwickler), wenn das Bild durch direkte Lichtwirkung schon zu großer Intensität gediehen ist.

Es liegt an dieser Stelle nahe, einen Blick auf eine Erscheinung zu werfen, die der Umkehrung bei solarisierender Belichtung wohl verwandt ist, die aber doch eine andere photochemische Reaktion zur Grundlage hat. Es ist dies die auch von Abney studierte, zuerst von Lassaigne[1]) 1839 gemachte Beobachtung, daß im Lichte angelaufene Chlorsilberschichten, in Jodsalzlösungen gebadet, im Lichte entfärbt werden, so daß man direkte Positive unter Zeichnungen kopieren kann. In neuerer Zeit hat Hrudnik[2]) diese Reaktion bis zu praktischer Brauchbarkeit ausgestaltet. Die Reaktion, die man sehr einfach mit gewöhnlichem Zelloidinpapier ausführen kann, welches man nach kräftigem Anlaufen auswäscht und dann in schwach angesäuerter Jodkali-Lösung badet, beruht auf der Zersetzung des Jodwasserstoffes im Lichte und der großen Reaktionsfähigkeit des Jods mit dem Silbersubsalz. Im Verhalten den Bromsalzen gegenüber bietet jene Reaktion eine Analogie zu dem Unterschied zwischen Brom- und Jodsilber bei der Solarisation wie auch zu dem im Abklingen des latenten

---

1) Eders Handbuch, II. Bd., 2. Aufl., p. 80.

2) Photographische Korrespondenz 1903, p. 35 und 544. Eders Jahrbuch für 1903, p. 454.

Bildes[1]). Das Jod neigt eben viel stärker zu der Wiedervereinigung mit dem „Subsalz" als das Brom, deshalb verläuft die Lassaignesche Reaktion auch bei Bromsalzen viel langsamer.

Auch der Satz von Luggin: „Oft wird man den Beginn der Solarisation dadurch hinausschieben können, daß man kleinere Blenden wählt und dafür die Expositionszeit verlängert", findet sich bei Jodsilbergelatine auffallend bestätigt, indem hier die Solarisation außerordentlich von der Lichtintensität abhängt. Nebenbei mögen die Anhänger der Theorie von der Gelatine als „Sensibilisator" (vergl. oben S. 43) darauf hingewiesen werden, daß die beispielsweise von Nitrit gegen die Solarisation geleisteten Dienste von der Gelatine nicht verrichtet werden. Geht doch offenbar das abgespaltene Brom überhaupt nicht aus dem Attraktionsbereich des Bromsilberkornes heraus, wie auch nach meinen Untersuchungen über das Abklingen der Lichtwirkung bei Quecksilberbromür[2]) das durch Belichtung abgespaltene Brom wieder an das Korn zu seinem alten Zustande zurückkehrt, also nicht von der Gelatine chemisch gebunden sein kann.

Sehr auffallend, aber ganz analog mit den S. 112 geschilderten Verhältnissen bei der „Zerstörung" des latenten Bildes, erscheinen die Reaktionen des solarisiert belichteten Bildes gegen Oxydationsmittel. Bekanntlich geht mit der Umkehrung des latenten Lichtbildes eine relativ starke chemische, vor der Entwicklung bereits sichtbare Veränderung des Bromsilbers Hand in Hand. Das hierbei entstehende sogenannte Photobromid (Carey Lea) ist in konzen-

---

[1]) Vergl. Photographische Korrespondenz 1904, p. 402.

[2]) Photographische Korrespondenz 1904, p. 404.

trierter Salpetersäure vollkommen unlöslich und auch sehr widerstandsfähig gegen andere Oxydationsmittel, Persulfat, Bromwasser usw. Entwickelt man aber derartige solarisiert belichtete und alsdann mit Oxydationsmitteln behandelte Schichten, so schlägt das Solarisationsbild in das normale um. Auch bei der relativ großen Menge chemisch veränderter Substanz, die nach solarisierender Belichtung im Bromsilberkorn vorhanden ist, kann man also durch oxydierende Agentien die Oberfläche des Kornes derartig verändern, daß die Entwicklung einen total anderen Verlauf nimmt, während das Innere des Kornes dem Angriffe der Silberlösungsmittel einen so großen Widerstand entgegensetzt, daß der Verlust an Substanz direkt gar nicht, bei der Entwicklung nach primärem Fixieren ebenfalls nur in geringem Maße wahrnehmbar ist.

Ganz bedeutend stärker wird die Solarisation zurückgedrängt, wenn man den silberlösenden Agentien auch ein Lösungsmittel für Bromsilber in geringer Menge zusetzt, infolge wovon die Wirkung weiter ins Innere des Kornes vordringen kann. Diesen Effekt erzielte ich bei Zusatz von Rhodansalz zur Chromsäure-Mischung nach Eder, besser noch zu einer passend verdünnten Salpetersäure[1])

a) 200 ccm Wasser + 40 ccm Salpetersäure sp. G. 1,4,
b) dieselbe Lösung + 10 ccm Rhodankalium 1:5.

In diesen Lösungen wurden je 6 stark solarisierend belichtete Warnerke-Sensitometerskalen 1) 5' 2) 10' 3) 20' gebadet und dann gründlich ausgewaschen. Bei allen Platten bleibt die direkt sichtbare Schwär-

---

[1]) Die für diesen Zweck benutzten Platten wurden vor der Exposition durch Eintrocknen mit Chromalaun gehärtet.

zung, soweit man bei Dunkelkammerlicht beurteilen kann, unverändert erhalten.

Bei 1a zeigten sich bei chemischer Entwicklung noch Spuren der Solarisation erhalten, bei 2a und 3a resultieren kräftige, glasklare normale Bilder. Bei den in b) gebadeten Platten ist die Zurückdrängung der Solarisation ganz bedeutend weiter gediehen: die ebenfalls normal sich entwickelnden Bilder erscheinen bedeutend abgeschwächt gegenüber a), bei der 20' lang gebadeten Platte erschienen in der normalen Entwicklungsdauer von 5' für Metol-Soda überhaupt nur geringe Bildspuren. Trotzdem erscheint auch, dem Photobromide entsprechend, bei der Entwicklung nach dem Fixieren selbst bei 3c noch ein der Kontrollplatte gegenüber nur wenig geschwächtes Bild der ganzen Skala.

Das Phänomen der Solarisation bietet also alles in allem noch eine ganze Reihe ungelöster Probleme. Immerhin darf man aber annehmen, daß die Wirkung des Lichtes auf Bromsilber vom Eintritt der ersten Entwickelbarkeit an bis zur weitgehenden Solarisation in einer kontinuierlichen Bromabspaltung besteht und daß keinerlei sekundäre Prozesse, wie die Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft oder ein Einfluß des Bindemittels, zur Erklärung herangezogen zu werden brauchen. Auch die sogenannte zweite Umkehrung der Solarisation wird sich höchstwahrscheinlich durch den photochemischen Zerfall des Bromsilbers allein erklären lassen.

Daß auf den gewöhnlichen Zustand der Solarisation eine zweite Umkehrung folgt, bei welcher ein „Negativ zweiter Ordnung" entsteht, ist bereits 1880 von Janssen[1]) beschrieben worden. Seitdem ist das

---

[1]) Eders Handbuch, II. Aufl., 6. Heft, p. 78.

Phänomen mehrfach beobachtet worden. Die Gebrüder Lumière[1]) hingegen erhielten auf Bromsilbergelatine die zweite Umkehrung nicht, selbst als sie 18.480.000.000 mal länger belichteten, als zur Entstehung des gewöhnlichen Negativs erforderlich ist.

Es ist nun durchaus nicht auffallend, daß bei solch außerordentlich komplizierten Phänomenen, wie es eine derartige zweite Umkehrung des Bildes als das Gesamtprodukt der chemischen Vorgänge innerhalb der zahlreichen übereinanderliegenden Kornschichten der normalen Bromsilber-Schichtdicke darstellt, die Erscheinung sich der Beobachtung entziehen kann.

Wie wir oben (S. 141) sahen, besteht das Grundphänomen der ersten Umkehrung darin, daß das Licht tatsächlich unter verhältnismäßig weitgehender Bromabspaltung die Reduktionsfähigkeit jedes einzelnen Kornes bei normaler Entwicklungsdauer ganz aufhebt. Da nun die durch das Licht bewirkte direkte Veränderung mit fortgesetzter Belichtung immer weiter fortschreitet, so würde eine zweite Umkehrung des Bildes sich einfach dadurch erklären lassen, daß Reduktion durch den Entwickler in keinem Korn der Schicht eintritt und nach dem Fixieren eben nur die direkt durch das Licht hervorgebrachte „Schwärzung“ übrig bleibt.

Versuche an mikroskopisch dünnen Schichten zeigten mir, daß diese Hypothese falsch ist. Nach 1—5stündiger Belichtung der dünn gegossenen Schichten im direkten Sonnenlichte schwärzten sich vielmehr im Entwickler die Bromsilberkörner völlig, während die unentwickelten einzelnen Körner unter dem Mikroskop kaum eine merkliche Veränderung gegen-

[1]) Eders Jahrbuch für 1894, p. 378.

über dem unbelichteten oder dem bis zur gewöhnlichen ersten Solarisation belichteten und dann entwickelten Korn erkennen ließen.

Hierbei erscheint es merkwürdig, daß die Form der entwickelten Körner bei weitem nicht so sehr von der ursprünglichen Bromsilber-Kornform abweicht, wie das reduzierte Korn des Negativs erster Ordnung. S. Photogr. Korresp. 1905, S. 408, Fig. 14 und 15.

Bei Schichten normaler Dicke erhält man die zweite Umkehrung auch sehr leicht, wenn man im Sonnenlichte unter einem Negative belichtet, so daß ein Teil der Platte ganz frei liegt. Dieser freiliegende Rand schwärzt sich etwa nach einstündiger Bestrahlung mit Sonnenlicht im Entwickler viel stärker als irgend eine Partie des Bildes; aber auch das Bild selbst zeigt leicht partiell das Phänomen der zweiten Umkehrung, meistens allerdings, wie ganz erklärlich, Zwittergebilde.

V.

Über dichroitischen Schleier, die physikalische Entwicklung und die sogenannte Pseudo-Solarisation.

Die sogenannten Farbschleier der Negative, welche in der photographischen Literatur unter den verschiedensten Benennungen figurieren (Gelb-, Grün-, Rot- etc. Schleier) sind durch die eingehenden Untersuchungen von Lumière und Seyewetz[1]) neuerdings wieder auf eine einheitliche Ursache zurückgeführt und wegen des im allgemeinen recht charakteristischen Unterschiedes dieser Schleierarten bei der Betrachtung in der Auf-, resp. Durchsicht als „dichroitischer Schleier“ bezeichnet worden.

Über die Natur, Ursache und Beseitigung dieser eigenartigen Schleiererscheinung existieren schon seit lange Untersuchungen. Wilde[2]) hat bereits 1888 den „Gelbschleier“ der Negative wenigstens teilweise auf dieselben Ursachen zurückgeführt wie später der vielseitige R. Ed. Liesegang[3]), der die Erscheinung „Rot-

---

[1]) Internationaler Kongreß für angewandte Chemie, Berlin 1903, Revue Suisse de Phot. 1903, p. 256; Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie 1903, pag. 195 und 277.

[2]) Eders Jahrbuch für 1888, p. 423.

[3]) Eders Jahrbuch für 1901, p. 654.

schleier“, auch „Silberschleier“ (bei Eisenentwicklung + Thiosulfat) nennt. Namias[1]) endlich nahm auch schon vor Lumière und Seyewetz als Substanz des „Gelbschleiers“ eine organische Verbindung nach Art des Hanriotschen „Collargols“ an und zerstörte denselben mit Permanganat oder Persulfat.

Was zunächst die Zusammensetzung der Substanz des dichroitischen Schleiers anlangt, so wurde bezüglich des Hanriotschen „Kollargols“ inzwischen von Lottermoser[2]) nachgewiesen, daß das sogenannte Kallargol nichts weiter als ein Gemenge von kolloidalem Silber mit anderen Kolloiden teils organischer teils anorganischer Natur darstellt. In der Tat gibt der dichroitische Schleier unter geeigneten Bedingungen die Farbenreaktionen, welche den Übergang des Silbersols ins Gel (s. o. S. 3), anzeigen, sehr deutlich. Es wurden feinkörnige (Diapositiv-)Platten unbelichtet $^1/_2$—1 Stunde lang entwickelt in einer Mischung von gleichen Volumina 1 prozentiger Paramidophenollösung und 10 $^0/_0$ iger Sodalösung. Die nach dem Fixieren gründlich ausgewaschenen Schichten geben beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure zuerst den Übergang vom ursprünglichen Orangerot mit einem grünlichen Schein in der Aufsicht in Rubinrot, dann in Rotviolett, Blauviolett, endlich in reines Blau, dann tritt eine Trübung von grauem Silber ein, welches sich langsam absetzt.

Obgleich diese Reaktionen des dichroitischen Schleiers dafür sprechen, daß derselbe aus kolloidalem Silber besteht, so geht doch aus dem Verhalten der Farbschleier besonders gegen verschiedene Abschwä-

---

[1]) Eders Jahrbuch für 1903, p. 516.

[2]) Journal für praktische Chemie. Neue Folge. 1903, Bd. LXVIII, S. 357.

chungsmethoden hervor, daß auch bei der Reduktion des gelösten Bromsilbers, der ja zweifellos der Farbschleier stets zuzuschreiben ist, nicht immer reines Silber, sondern nebenbei anscheinend auch eine silberhaltige Substanz gebildet wird, die der Substanz der vermeintlichen Subhaloide nahe steht.

Um die Substanz des Farbschleiers von dem gewöhnlichen Silberkorn der Negative getrennt zu halten, wurden für alle Versuche wenig gereifte Bromsilberplatten verwendet, die ohne vorherige Belichtung durch Stehen (Standentwicklungskasten) in einer Paramidophenol-Lösung (5 g salzsaures Paramidophenol, 500 ccm Wasser, 5 g wasserfreies Sulfit und 500 ccm zehnprozentige Sodalösung) mit Farbschleier versehen waren. In der Zeit bis zu 20 Minuten entstanden nur reine Gelbschleier mit einem bläulichen Schimmer in der Aufsicht; bei längerer Dauer wurde der Schleier rot-grün, endlich (nach ein bis zwei Stunden) blau-grau. Legt man nun derartige farbschleierige Platten nach gründlichem Auswaschen des Fixiernatrons in Chromsäurelösung, so bleichen die gelben und gelbroten Schleier völlig aus, doch hinterlassen die intensiven roten und besonders die blaugrauen (dichroitischen) Schleier einen auch bei längster Behandlung gegen Chromsäure indifferenten Rückstand von hellbräunlicher oder gelber Farbe, den man, auch wenn er nicht intensiv ist, gegen eine weiße Unterlage deutlich erkennen kann. Die so mit Chromsäure entsilberten Platten wurden, wie früher, wieder mit Bisulfit behandelt und gründlich ausgewaschen. Nicht nur die Schichten mit den direkt sichtbaren Rückständen, sondern auch die scheinbar gänzlich vom Silber befreiten Platten lassen sich leicht wieder physikalisch verstärken (entwickeln). Legt man Teile der Platten

jedoch in eine saure Thiokarbamid- oder Thiosinaminlösung (5 g der Thiokarbamide + 100 ccm Wasser + 5 ccm HCl, spezifisches Gewicht 1,19), so geht in wenigen Augenblicken sowohl der direkt sichtbare Rückstand, wie die physikalische Entwickelbarkeit verloren. Wie in der Thiokarbamidlösung die Salzsäure, so wirkt auch Salpetersäure, sowie das Bisulfit, wenn auch das letztere erheblich langsamer. Auch Thiosulfat oder Rhodanat + Bisulfit genügen, um den Rückstand zu zerstören. Es besteht also in dieser Beziehung völlige Analogie zwischen dem einen Teil des Farbschleiers, dem Entsilberungsrückstande des Negatives und dem latenten Bilde.

Untersucht man nun die von Hauff (Bogisch) und Eder[1]) entdeckte, auch von Jankò[2]) studierte abschwächende Wirkung der sauren Thiokarbamidlösungen direkt auf den Farbschleier, so findet man, daß zwar alle Gelbschleier und auch weniger dichte Rotschleier in den Lösungen in 10 bis 15 Minuten völlig zerstört werden, dagegen sind die stark rotgrünen und besonders die blaugrauen Farbschleier sehr widerstandsfähig. Sehr starke dichroitische Schleier bleiben ganz indifferent gegen die Thiokarbamidlösung, sowie aber Chromsäure den Hauptteil weggelöst hat, löst sich der gegen CrO_3 widerstandsfähige Teil in der Karbamidlösung äußerst leicht. Wir haben also auch hier ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der Substanz des Negatives und dem Produkte der direkten photochemischen Zersetzung des Bromsilbers.

Von Bedeutung erscheint zunächst, daß auch der schwächste Gelbschleier zur Auflösung in den

---

[1]) „Phot. Korresp.“ 1894, S. 9; Eders Jahrbuch für 1894, S. 416.

Jankò, „Phot. Rundschau“ 1899, S. 248.

Sulfoharnstofflösungen, wie auch in sauren Rhodanatlösungen erheblich längere Zeit gebraucht, als der viel dichtere Entsilberungsrest der Negative. Man kann sich vorstellen, was ja auch die geringe Menge des bei der Entsilberung des Farbschleiers mit CrO_3 hinterbleibende Rest andeutet, daß der Farbschleier relativ viel mehr metallisches Silber enthält, und wenn man völlige Analogie der Substanzen hypothetisch antizipieren will, erheblich weniger durch Bromsilber als „festes Lösungsmittel“ „verdünnt“ ist als das Entsilberungsprodukt eines Negatives.

Was nun die in ihrer Geschwindigkeit besonders typische Wirkung der Thiokarbamidlösungen bei der Zerstörung des Gelbschleiers anlangt, so läßt sich das besondere Verhalten dieser Körper durch die Vergleichsreaktionen an dem Entsilberungsrückstande von Negativen besonders augenfällig demonstrieren. Man kann übereinstimmend bei den verschiedenen Agentien, welche die Rolle des Silber lösenden Mediums spielen, beobachten, daß verschiedene Kombinationen der Säuren und Oxydationsmittel mit dem Bromsilber-Lösungsmittel sehr verschieden rasch wirken, ganz unabhängig von der Geschwindigkeit des Bromsilber-Lösungsmittels für reines AgBr. So fixiert Rhodanammonium unbelichtete Bromsilberplatten ungleich rascher [1]) als eine gleich starke (fünfprozentige) Lösung von Thiocarbamid oder Thiosinamin (5 : 15 Minuten), dagegen löst die mit Salpetersäure u. a. angesäuerte Thiokarbamidlösung [2])

---

[1]) Allerdings löst Thiosinamin mehr AgBr als Rhodanammonium nach Valenta („Phot. Korresp.“ 1894, S. 283).

[2]) Andererseits wird die Auflösung des reinen AgBr (Fixieren einer Platte) in den Thiocarbamiden durch Säuren bedeutend verlangsamt. Die gesättigte Lösung von AgBr in Thiosinamin wird durch verdünnte Salpetersäure auch sofort zersetzt.

den Entsilberungsrückstand der Negative bedeutend rascher, als eine analog zusammengesetzte Rhodanatlösung. Der Unterschied, wie ihn hier die bromsilberlösenden Körper gegenüber dem Entsilberungsrest des Negatives zeigen, tritt bei der Wirkung dieser Lösungen auf den Farbschleier noch erheblich stärker hervor; die sauren Thiokarbamidlösungen wirken ungleich rascher und zerstören noch Farbschleier in wenigen Minuten, die durch saure Schwefelcyanlösungen gar nicht mehr angegriffen werden.

Dafür, daß die Thiokarbamide bei den in Rede stehenden Reaktionen nur als bromsilberlösend aufzufassen sind, spricht auch der Umstand, daß man auch mit Thiokarbamid + Persulfat (je 5 Prozent beider Körper in der Lösung) den Negativ-Entsilberungsrückstand in wenigen Sekunden, aber auch ganz intensive Rotschleier usw. rasch zerstören kann. Natürlich zerstört deshalb die mit Thiokarbamid versetzte Persulfatlösung auch die Negativsubstanz vollständig, während bei Abwesenheit des Bromsilber lösenden Mittels, wie oben S. 74 berichtet, der bekannte gelbbraune Rückstand, wie er genau so bei der Chromsäurebehandlung resultiert, ungelöst bleibt.

Die große Bedeutung des Bromsilber-Lösungsmittels bei gleichem Lösungs- oder Oxydationsmittel für das metallische Silber zeigen auch Vergleichsversuche mit Farmerschem Abschwächer. Ersetzt man in der Farmerschen Lösung das Thiosulfat durch Thiocarbamid, so wird der Entsilberungsrückstand von Negativen außerordentlich viel rascher zerstört; selbst wenn neben 1 Prozent Ferricyankalium nur 1 Prozent Thiokarbamid gegenüber 10 Prozent Thiosulfat vorhanden ist, löst die Kombination mit Thiokarbamid noch ganz bedeutend rascher. Die

Fixiergeschwindigkeit unentwickelter Platten ist hinwiederum in Fixiernatron eine außerordentlich viel größere, als in Thiokarbamid.

Auch die Konzentration des Thiosulfates selbst beim Farmerschen Abschwächer spielt bei der Zerstörung des Negativ-Entsilberungsrestes eine beträchtliche Rolle. Bei 1 Prozent Ferricyankalium + 10 Prozent Thiosulfat in der Lösung wurde der Rückstand des Negatives in 5 Minuten zerstört, bei nur 1 Prozent Thiosulfat unter sonst gleichen Verhältnissen dauerte der Prozeß über $^1/_2$ Stunde; auch die Abschwächung eines normalen Negatives mit Farmerscher Lösung geht rascher, wenn die Thiosulfatlösung konzentrierter ist.

Bemerkenswert erscheint noch, daß zur universellen und radikalen Zerstörung von Farbschleiern die viel verwendete Permanganatlösung (1:1000) den Thiocarbamidlösungen vorzuziehen ist. Die Zerstörung in Permanganat erfolgt rascher und auch bei den verschiedensten Arten von Farbschleier zuverlässiger, als bei den Sulfoharnstoff-Kombinationen. Andererseits bleicht dieselbe Thiokarbamidlösung den Negativ-Entsilberungsrückstand in wenigen Sekunden weg, der seinerseits gegen Permanganat fast ganz indifferent ist. Auch hier haben wir wieder ein Anzeichen für meine Annahme, daß die Substanz des Farbschleiers relativ mehr Silber enthält, als der Negativ-Entsilberungsrückstand. Eine Lichtempfindlichkeit, wie ich sie bei dem Negativ-Entsilberungsrückstand (s. oben S. 88) feststellte, konnte ich bei den Farbschleiern verschiedener Art nicht beobachten, auch zeigten sich die Farbschleier völlig indifferent gegen Entwicklerlösungen.

Es bleibt auffallend, daß die Farbschleier der Kollodiumemulsionen nicht in der ausgesprochenen

Art zu erhalten sind, wie bei Gelatine-Emulsionen. Versuche mit sehr schwachen Paramidophenollösungen ohne Alkali geben allerdings Andeutungen der Erscheinung. Bei einer 15 Minuten langen Einwirkung einer Lösung von 5 g salzsaurem Paramidophenol + 50 g wasserfreiem Sulfit in 1 Liter Wasser entstanden deutliche Anzeichen von dichroitischem Schleier. Noch besser trat die Erscheinung hervor bei weiterer Verdünnung der Lösung auf das Zehnfache und zehn- bis zwölfstündiger Einwirkungsdauer. Man sieht die in der Durchsicht graublaue, in der Aufsicht gelbgraue Farbe besonders deutlich, wenn man zum Zweck der mikroskopischen Prüfung eine größere Menge der Schicht in nicht zu viel Alkoholäther auflöst. Bei mikroskopischer Betrachtung zeigten sich aber niemals die charakteristischen, runden Körner, wie bei Gelatine-Emulsionen, sondern nur gröbere und unregelmäßig geformte. Man kann indes aus dem Unterschied in der Neigung, einerseits der Gelatine-, andererseits der Kollodium-Emulsion, Farbschleier zu bilden, wohl nicht schließen, daß der Farbschleier der Gelatineemulsion gelatinehaltig sei, vielmehr ist es wahrscheinlicher, daß die ganz anderen Diffusionsverhältnisse in den verschiedenen Medien ein verschiedenartiges Zusammentreten der gelösten und dann reduzierten Bromsilberteilchen zur Folge haben oder richtiger wohl, daß auch hierbei die „Schutzwirkung“ der Gelatine (s. o. S. 4 u. f.) eine große Rolle spielt.

Darüber, daß der dichroitische Schleier durch Reduktion von gelöstem Bromsilber zustande kommt, kann kaum ein Zweifel mehr obwalten. Man hat aber fast immer angenommen, daß „Verunreinigungen“, entweder des Entwicklers mit Thiosulfat [1]) oder andern

---

[1]) Man findet auch Entwickler-Vorschriften, die Thiosulfat enthalten, z. B. für Metol (Eders Handb. III. Bd., 5. Aufl., S. 503).

Bromsilber-Lösungsmitteln oder andererseits des Fixierbades mit Entwicklerlösung die Ursache eines unbeabsichtigten Auftretens in der Praxis sein müßten. Diese Annahme ist durchaus falsch. So wies ich nach[1]), daß sehr häufig der Zusatz von Bromsalz zum Entwickler dadurch indirekt die Ursache von Farbschleier werden kann, daß dieses die gewöhnliche Reduktion des latenten Bildes und die Bildung des „chemischen" Schleiers stark verzögerte und damit dem Sulfit genügende Zeit verschafft, um das Bromsilber aufzulösen. Ferner führte ich aus[2]), daß durch die langsame Entwicklung in sehr verdünnter Lösung (Standentwicklung) Farbschleier zu Stande kommen können, wenn ein bestimmtes Verhältnis von Reduktionsgeschwindigkeit in der Lösung gewahrt bleibt. Die Bildung von kolloidalem Silber wird eben, wie bei den reinen Solen, auch hier an eine bestimmte, nicht zu hohe Konzentration gebunden sein.

Der dichroitische Schleier tritt also besonders leicht auf, wenn die gewöhnliche chemische Entwicklung hintangehalten wird. Anderseits unterstützt aber die Auflösung des Bromsilbers und die gleichzeitige Reduktion desselben auch in keiner Weise die gewöhnliche Entwicklung.

Fügt man z. B. dem Eisenentwickler ungewöhnlich große Mengen von Thiosulfat zu (zu 120 cm^3 Eisenoxalat 10 cm^3 Fixiernatron 1 : 5) und entwickelt in dieser Lösung eine unbelichtete Platte 4 Minuten lang, so erhält man einen intensiven blaugrauen Schleier, in dem man äußerlich durchaus nicht den charakteristischen „dichroitischen" vermutet. Unter dem Mikroskop zeigt eine solche Platte nur die für den dichroitischen Schleier charakteristischen, ganz

[1]) Photogr. Korresp. 1904, S. 554.
[2]) Photogr. Korresp. 1904, S. 164.

kugelrunden, relativ großen Körner, gar keine Schleierkörner von der gewöhnlichen Form. In der Tat scheint bei dieser Menge Thiosulfat im Eisenentwickler nur die Reduktion des gelösten Bromsilbers, keine direkte gewöhnliche Reduktion einzutreten, was durch den folgenden Versuch bestätigt zu werden scheint. Entwickelt man von zwei gleichen latenten Lichtbildern das eine im normalen Eisenoxalat, das andere unter Zusatz der angegebenen Menge Fixiernatron, so treten in letzterer Lösung nur ganz minimale Spuren des Lichtbildes auf, die nach beendeter (4 Minuten) Entwicklung und Fixierung kaum noch zu erkennen sind, während die Kontrollplatte ein ausexponiertes, klares Bild abgibt.

Es besteht also ein eigenartiger Antagonismus zwischen der physikalischen Entwicklung, wie sie sich bei der Bildung des Farbschleiers vollzieht, und der gewöhnlichen chemischen Hervorrufung. Dies zeigt sich besonders eklatant bei einer eigenartigen Entwicklungsmethode, auf welche neuerdings Lumière und Seyewetz [1]) aufmerksam gemacht haben. Diese Forscher fanden, daß Zusatz von Chlorammonium zum gewöhnlichen Hydrochinon-Entwickler die Entwicklung sehr feinkörniger Bilder, besonders auf Diapositivplatten, in den verschiedensten Tönen gestattet. Es handelt sich hierbei offenbar um eine physikalische Entwicklung, bei der das Bromsilber lösende Prinzip das durch das Alkali des Entwicklers frei werdende Ammoniak ist, da Zusatz von Chlorammonium zum Eisenentwickler jene modifizierte und äußerlich sehr charakteristische Hervorrufungsart nicht im Gefolge hat. Die Entwicklungsart macht sich als physikalische auch in prägnanter Weise bei der Entwicklung hochempfindlicher Emulsionen

[1]) Photogr. Wochenbl. 1904, S. 289.

bemerkbar[1]). Ganz wie für andere Methoden der physikalischen Entwicklung genügt für jene Modifikation bei wenig gereiften Diapositivplatten dieselbe Expositionszeit wie für chemische Entwicklung, doch ist bei hochempfindlichen Platten eine sehr verlängerte Belichtungsdauer erforderlich, das Bild bleibt dünn und wird von dichroitischem Schleier sozusagen ertränkt. Meine Versuche mit den verschiedensten Entwicklerkombinationen ergaben, daß jedes Bromsilber lösende Agens so zu der Reduktionsgeschwindigkeit der Lösung abgestimmt werden kann, daß es feinkörnige Platten glasklar entwickelt und daß bei hochempfindlichen Platten stets die oben, betreffend Chlorammoniumzusatz erwähnte Erscheinung auftritt.

Sehr glatt und angenehm wirkt als Bromsilber-Lösungsmittel Rhodankalium (z. B. 5 cm^3 der Lösung 1 : 5 auf 100 cm^3 Hydrochinon-Soda-Entwickler, d. h. 10 g Hydrochinon, 50 g wasserfreies Sulfit, 500 Wasser, gemischt mit gleichem Volumen Sodalösung 1 : 10). Die Entwicklung normal exponierter Diapositivplatten (Schleußner) verläuft hierin in 5—7 Minuten; es entstehen in der Durchsicht gelbbraun bis brauviolett gefärbte, glasklare Bilder mit dem für die die äußerste Feinkörnigkeit so charak-

---

[1]) Der Zusatz Bromsilber lösender Körper verzögert auch sehr stark die Reduktion von bindemittelfreiem Bromsilber, sowohl von dem aus konzentrierten wässerigen Lösungen ausgefällten, wie von Bromsilber-Hydrosol. Ganz geringe Mengen von Thiosulfat oder Rhodansalz zum Hydrochinon-Soda-Entwickler haben eine außerordentlich stark verzögernde Wirkung bei der Reduktion, und die Farbe des reduzierten Silbers deutet auch hierbei auf einen ganz anderen Reduktionsvorgang, ähnlich wie bei der Entwicklung gereifter Schichten unter Zusatz von Chlorammonium etc. zum Entwickler. Für den noch sehr wenig geklärten Vorgang bei der chemischen Entwicklung sind diese Reaktionen wichtig.

teristischen hellen reflektierenden Silberniederschlag. Ebenso verhalten sich Brenzkatechin, Pyrogallol, Adurol und Glyzin; genau wie ich dies bezüglich der Bildung des dichroitischen Schleiers[1]) feststellte, müssen rapidere Entwicklersubstanzen, um mit Rhodankalium u. a. jene physikalische Entwicklung zu liefern, abgestimmt werden. Man darf bei Metol, ebenso bei Edinol, nur wenig Alkali nehmen, bei dem sehr rapiden Amidol muß man sogar auch die Menge des Sulfits bis auf 1 % in der Lösung restringieren, um jenes charakteristische, an „nasse Platten" gemahnende Aussehen der Diapositive, welches sich in der Durchsicht in einem wärmeren Ton bemerkbar macht, zu erzielen. Wenn die Reduktionskraft des Entwicklers zu groß ist, tritt die gewöhnliche chemische Entwicklung ein. In der Farbe variieren die Bilder je nach Expositionsdauer und Entwickler mannigfach; es scheinen auch, ganz wie ich dies bezüglich der Bildung des dichroitischen Schleiers a. a. O. konstatierte, die Entwicklungs-Substanzen unabhängig von ihrer Reduktionskraft, sich etwas verschieden zu verhalten. Eine besonders schlagende Bestätigung des Zusammenhanges zwischen physikalischer Entwicklung und dichroitischem Schleier scheint mir auch darin zu liegen, daß man durch Zusatz sehr großer Bromkalimengen zum gewöhnlichen Hydrochinon-Soda-Entwickler eine physikalische Entwicklung der Diapositivplatten erzielen kann; wie ich bereits oben erwähnte, spielt hierbei das Sulfit die Rolle des Bromsilber lösenden Agens und das Bromsalz verzögert nur die gewöhnliche chemische Entwicklung. Während aber Rhodansalz und Chlorammonium (auch freies Ammoniak, verzögert durch Chlornatrium, läßt einen ähnlichen Effekt erzielen) als Zusatz zum Hydrochinon-

[1]) Photographische Korrespondenz, 1904, p. 169.

Entwickler bei hochempfindlichen Platten unter Bildung des dichroitischen Schleiers die physikalische Entwicklung nur bei bedeutend (acht- bis zehnfach) verlängerter Exposition und sehr langer Entwicklungsdauer ($^1/_2$ Stunde) einigermaßen gestatten, läßt Hydrochinon + KBr die normale Entwicklung des Bildes unter gleichzeitiger Ausbildung des (viel schwächeren) dichroitischen Schleiers noch zu.

Wie schon das gleichzeitige Auftreten des dichroitischen Schleiers auf normalen Negativen anzeigt, wird die normale Entwicklung nicht stets durch die Bromsilber lösenden Agentien gestört, vielmehr bewirken kleinere Quantitäten der lösenden Substanzen nur unbedeutende Verzögerung der normalen Entwicklung. So verhält sich auch der von Lumière und Seyewetz (a. a. O.) angegebene Paraphenylendiamin-Entwickler bei weitem nicht so charakteristisch wie ihre Chlorammonium-Hydrochinonlösung. Diapositivplatten werden von der Paraphenylendiaminlösung in 6 Minuten nach normaler Exposition in der charakteristischen feinkörnigen Silbermodifikation entwickelt, hochempfindliche Platten brauchen zwar eine längere Exposition, wie auch die genannten Forscher angeben; sie geben aber auch leicht dichroitischen Schleier in der erforderlichen langen Hervorrufungszeit (bis zu $^1/_2$ Stunde) und zeigen unter dem Mikroskope die beiden Arten Schleierkörner[1]) nebeneinander. Je nach Exposition und Entwicklungsdauer überwiegt das runde Korn der physikalischen Entwicklung über das unregelmäßige der chemischen. Daß die Bildung des dichroitischen Schleiers auf Kosten der Hervorrufung des latenten Bildes beim Paraphenylendiamin-Ent-

[1]) Lüppo-Cramer, Photographische Korrespondenz 1904, p. 23. Fig. 3.

wickler viel weniger leicht erfolgt als z. B. bei Hydrochinon + Rhodankalium, geht auch aus einer Versuchsreihe hervor, die ich mit hochempfindlichen (Schleußner „Spezial-Rapid“) Platten anstellte, die in üblicher Weise im Scheinerschen Sensitometer belichtet waren. Die Platten, welche in Metol-Soda 15—16° Scheiner zeigten, gaben in Hydrochinon-Soda ohne Zusatz bis zur deutlichen Schleierbildung (6 Minuten lang) entwickelt 13° Sch., in der Rhodankalium haltigen Lösung nach 20 Minuten langer Hervorrufung nur 4—5° Sch., wobei die Skala vom dichroitischen Schleier vollständig überdeckt war; im Paraphenylendiamin-Entwickler konnte hingegen ohne völlige Verschleierung 45 Minuten lang entwickelt werden und es resultierten 8—9° Sch. Die gewöhnliche physikalische Entwicklung im sauren Metol-Silberverstärker liefert übrigens noch viel weniger vom Lichteindrucke; so kamen nur die Felder c bis a der Sensitometer-Skala deutlich, der erste Grad Scheiner war nur schwach erkennbar; eine über 10 Minuten dauernde Entwicklung konnte ohne starke Schleierbildung nicht durchgeführt werden und lieferte auch keine weitere Entwicklung der Belichtungsskala.

Das Bromsilber lösende Prinzip im Paraphenylendiamin-Entwickler ist die Entwicklungssubstanz selbst, die diese Eigenschaften mit anderen organischen Basen, wie dem Äthylendiamin, dem Trimethylamin und Dipropylamin[1]) teilt; ihr Reduktionsvermögen ist ohne Alkalizusatz recht gering und die Verhältnisse gestalten sich vielleicht auch dadurch etwas anders, daß die reduzierende und die lösende Substanz eine und dieselbe ist. Verwendet man die Lumière-

[1]) Eders Handbuch, III. Bd., 5. Aufl., p. 481.

Seyewetzsche Paraphenylendiamin-Lösung mit gleichem Volumen 10%iger Sodalösung, so resultiert die gewöhnliche, rein chemische Entwicklung und es entsteht nur ein sehr schwacher dichroitischer Schleier, wie die Autoren auch angeben. Ein ähnlicher Effekt wie mit dem Paraphenylendiamin nach der Lumière-Seyewetzschen Vorschrift läßt sich auch mit anderen Entwicklungssubstanzen erreichen, wenn man die Reduktionsgeschwindigkeit passend abstimmt; verwendet man z. B. 200 cm³ Hydrochinon-Sulfit-Lösung und nur 10 cm³ Sodalösung + 5 cm³ Rhodankali 1 : 5, so resultiert auf gewöhnlicher Platte in 1—2 Stunden ein sehr heller, feinkörniger Niederschlag mit mäßigem Farbschleier; diese Bilder sind denen mit Paraphenylendiamin ohne Alkali erhaltenen sehr ähnlich.

Geht aus den obigen Versuchen auch zur Genüge hervor, daß die durch Bromsilberauflösung in den organischen Entwicklern gebotene Ermöglichung einer physikalischen Entwicklung die chemische in keiner Weise unterstützt, sondern dieselbe in den meisten Fällen sogar stört, so scheint die bekannte Anwendung von Thiosulfat im Eisen-Entwickler als Beschleuniger hiervon eine schlagende Ausnahme zu bilden. Wie aber schon aus einem oben angegebenen Versuche hervorgeht, kommt es nur auf die Quantität des Thiosulfates an, um eine vollkommene Übereinstimmung mit der Wirkung von Rhodansalz[1], Chlorammonium etc. in alkalischen Entwicklern zu erreichen.

Setzt man zu 120 cm³ des Ederschen Oxalat-Entwicklers 5 oder gar 10 cm³ der Lösung von

[1] Auch Rhodankalium selbst wirkt im Eisenoxalat wie in alkalischen Entwicklern.

wasserfreiem Thiosulfat 1:5, so werden auf hochempfindlicher Platte nur geringe Bildspuren sichtbar und es bildet sich nur das charakteristische runde Schleierkorn. Bei Verwendung von 10 cm^3 Thiosulfat 1:50 erscheint das Bild zuerst rascher als im reinen Oxalat, bleibt aber im weiteren Verlaufe der Hervorrufung schon etwas hinter der Kontrollplatte zurück und bildet noch starken dichroitischen Schleier; bei 10 cm^3 1:500 tritt die bekannte Wirkung des Thiosulfats als Beschleuniger auf und die Farbschleierbildung hört auf.

Es liegen hier eben zwei ganz verschiedene Wirkungen des Thiosulfates vor. Die beschleunigende Wirkung hat mit dem Bromsilber-Lösungsvermögen gar nichts zu tun; dieselbe ist vielmehr, wie ich bereits vor Jahren [1]) nachwies, eine Wirkung auf das latente Bild [2]). Man erreicht nämlich dieselbe Wirkung wie bei Zusatz zum Eisenoxalat selbst durch das bekannte „Vorbad" und kann nach demselben die Platte gründlich auswaschen, mit gleichem Effekte. Daß die Bromsilber lösende Wirkung bei dem Thiosulfat die Beschleunigung nicht hervorruft, wird dadurch belegt, daß auch Bisulfite [3]), z. B. Kaliumbisulfit 1 : 100, noch eklatanter Schwefelnatrium (Natrium sulfurat. krist., sulfitfrei von Merck 1 : 20000) als Vorbad jene beschleunigende Wirkung ausüben.

---

[1]) Photographische Korrespondenz 1901, p. 226, Lüppo-Cramer, Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie, Halle 1902, p. 25.

[2]) S. meine Erklärung derselben in Eders Jahrb. f. 1906, S. 33.

[3]) A. Süß (Azetonsulfit), Eders Jahrbuch für 1903, p. 486; Lüppo-Cramer, Photographische Korrespondenz 1903, p. 685, Fußnote.

Daß der Zusatz von Thiosulfat zu alkalischen Entwicklern verzögernd wirkt, ist lange bekannt[1]; diese Wirkung ist hier aber auch nicht so groß wie im Eisen-Entwickler, so daß man sogar sogenannte „Fixier-Entwickler" konstruierte, d. h. Entwicklerlösungen mit einem so starken Gehalt an Fixiernatron, daß die Platten in derselben Lösung entwickelt und fixiert werden konnten. Eine derartige Kombination gab zuerst Punnett[2]) an; derselbe erwähnt, was für vorliegende Untersuchung wichtig ist, daß man den Prozeß besonders gut bei Diapositivplatten durchführen kann.

Eingehende Studien über Fixier-Entwickler stellte Hanneke[3]) an, der besonders Brenzkatechin („Elconal F.") geeignet fand. Vergleichsversuche des Hannekeschen Fixier-Entwicklers mit der Paralell-lösung ohne Thiosulfat zeigten mir, daß der Fixiernatronzusatz die Entwicklung verzögert, daß bei gewöhnlichen Platten eine etwas verlängerte Exposition notwendig ist[4]) und daß mit der gewöhnlichen Entwicklung eine starke Ausbildung des dichroitischen Schleiers verbunden ist, wie besonders der mikroskopische Befund des Kornes zeigt. Diapositivplatten liefern auch in diesem Fixier-Entwickler glasklare Bilder, doch fehlt der reflektierende Silberniederschlag.

Sehen wir uns in der Literatur um, so finden wir schon sehr früh und zahlreich die Angaben über die Verwendung von Bromsilber lösenden Agentien in den gewöhnlichen „chemischen" Entwicklern, ohne daß allerdings der Vorgang als physikalische

---

[1]) S. auch Photographische Korrespondenz 1903, p. 279.

[2]) Eders Jahrbuch für 1899, p. 477.

[3]) Eders Jahrbuch für 1900, p. 550.

[4]) Dieses wird auch von Hanneke angegeben (Photographische Mitteilungen 1905, p. 33)

Entwicklung gekennzeichnet wurde. So teilt schon 1881 Schumann[1]) mit, daß Zusatz von Fixiernatron zum Pyro-Entwickler sich gut zur Entwicklung von Diapositiven eigne und in der Aufsicht gelbe, in der Durchsicht rotbraune Bilder liefere. Jede Pyro-Ammoniak-Entwicklung, die in früheren Zeiten sehr beliebt war, ist bei Diapositiven mit Vorteil anwendbar; unter gleichzeitiger Anwendung von KBr werden solche Entwickler besonders vielfach empfohlen[2]). Zahlreich werden die Vorschriften mit Bromammonium + Ammoniak angegeben[3]), auch Eder und Valenta[4]) empfahlen Pyro-Ammoniak-Entwicklung mit großen Mengen von Bromammonium für warmbräunliche Töne, auch gleichzeitige Anwendung[5]) von Ammoniak, Bromammonium und Ammoniumkarbonat wird für warme Töne empfohlen. Die meiste Anwendung finden diese Bromsilber lösenden Substanzen im Pyro-Entwickler, doch werden auch andere Entwickler für Chlorbromsilber gelobt, so Hydrochinon mit Bromammonium und Ammoniumkarbonat[6]). Auch in den letzten Jahren sind noch vielfach für Diapositive wie für „Gaslicht-Papiere“ Entwickler mit Ammoniumsalzen empfohlen worden. So wird z. B. auch angegeben[7]), daß man, je nachdem man den Ton wärmer erzielen wolle, das Quantum an Bromammonium und Ammoniumkarbonat erhöhen soll. Auch E. Vogel[8]) empfiehlt Bromammonium im

---

1) Eders Handbuch, III. Bd., 4. Aufl., p. 123.
2) Eders Jahrbuch für 1891, p. 500.
3) Eders Jahrbuch für 1892, p. 422.
4) Eders Jahrbuch für 1893, p. 439.
5) Eders Jahrbuch für 1893, p. 441.
6) Eders Jahrbuch für 1898, p. 427.
7) Eders Jahrbuch für 1902, p. 570; ferner vergl. a. a. O. 1903, p. 505; 1904, p. 477.
8) Eders Handbuch, III. Bd., 5. Aufl., p. 746.

Hydrochinon-Entwickler für Chlorsilbergelatinepapier und betont, daß sich die Bilder so gut vergolden lassen, was wohl mit der besondern Feinkörnigkeit zusammenhängen mag, wie dieses auch bei Auskopierpapieren beobachtet werden kann. Ferner lassen auch Vorschriften von Liesegang[1]) für sein Pan-Papier den Einfluß einer großen Bromkaliummenge in dem von mir oben angedeuteten Sinne erkennen, indem der genannte Forscher angibt, daß mit dem Gehalt an KBr die Neigung zur Erzielung weinroter Töne zunehme. Vielleicht lassen sich auch die widersprechenden Angaben über den Einfluß des Bromkaliumgehaltes im Entwickler auf die Korngröße in der Richtung deuten, daß im Falle der Kornverfeinerung der große KBr-Gehalt den „chemischen" Entwickler zu einem „physikalischen" gestaltete, wie es mein oben beschriebenes Experiment als nicht unmöglich zeigt. In der Tat verwandte Buschbeck[2]), der eine Kornverfeinerung durch KBr konstatierte, den Edwardschen Pyro-Ammoniak-Entwickler, Schumann[3]) und V. Bellach[3]) dagegen beobachteten eine Vergröberung des Kornes bei anderen Entwicklern[4]). Neuerdings hat auch C. Fabre[5]) im Anschlusse an die Arbeiten von Lumière und Seyewetz über den dichroitischen Schleier angegeben, daß man unter Anwendung von viel Bromammonium und gleichzeitig noch sehr großer Mengen von Bromkalium absichtlich dichroitischen Schleier und damit

---

[1]) Eders Handbuch, III. Bd., 5. Aufl., p. 745.

[2]) Eders Jahrbuch für 1891, p. 454.

[3]) V. Bellach, Die Struktur der photographischen Negative, Marburg 1903, p. 67.

[4]) Vergl. auch R. Ed. Liesegang (Archiv für wissenschaftliche Photographie, Bd. I, p. 229).

[5]) Photographisches Wochenblatt 1904, p. 308.

„warme Töne“ erzeugen kann. Fabre empfiehlt dann die nachherige Entfernung des dichroitischen Schleiers mit den bekannten Abschwächern. Hierbei wird nach meinen Versuchen allerdings auch der Ton des eigentlichen Bildes sehr verändert. Des weiteren erwähnt Fabre, daß man Wärme des Tones und dichroitischen Schleier durch Zusatz einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak steigern kann, was schon Abney[1]) beobachtete. Auch Cyansilber-Cyankalium[2]) wurde schon vor langer Zeit als ein Mittel angegeben „um Gelatine-Negativen den Charakter von Kollodionplatten zu geben“. Die letzten beiden Angaben benützen bereits wieder von vornherein Silber im Entwickler und führen uns damit von unserem eigentlichen Thema ab.

Interessant ist es, daß auch der von den Gebrüdern Lumière[3]) und Valenta zur Entwicklung der Lippmannschen Photochromien empfohlene Pyro-Ammoniak-Entwickler mit seiner so sehr großen Bromkaliummenge rein „physikalisch“ entwickelt. Man darf dies aus der Analogie und seinem Verhalten unbedenklich folgern. Während Lippmann-Emulsionen wie Diapositivplatten in diesem Hervorrufer in sehr hellem Ton, frei von jedem Schleier und bei normaler Exposition sich entwickeln lassen, geben gewöhnliche Platten nur bei sehr verlängerter Exposition schwache Bilder, die mit dichroitischem Schleier durchsetzt sind, der sich mikroskopisch leicht indentifizieren und damit von dem in der sulfitfreien Pyrolösung gleichzeitig natürlich auftretenden Farbstoffschleier getrennt halten läßt.

---

[1]) Eders Handbuch, III. Bd., 4. Aufl., p. 123.

[2]) Ebenda, p. 124.

[3]) Valenta, Die Photographie in natürlichen Farben, Halle 1894, p. 50, wie auch p. 61.

Die Entwicklungsart der Lippmann-Platten wird also zu dem an sich so sehr feinen Korn der Emulsion hinzukommen, um dieselben für ihren Zweck geeignet zu machen, auch mögen sich die bekannten Erscheinungen des abreibbaren Oberflächenschleiers bei Lippmannschen Photochromien [1]) durch die oberflächliche Auflösung des Bromsilbers und den Niederschlag desselben an den von den „Quecksilberschleiern" affizierten Stellen zum Teil erklären. Jene oberflächlichen abreibbaren Farbschleier bieten besonders bei sehr alten gewöhnlichen Platten höchst interessante und mir in ihrer Art teilweise völlig rätselhafte Erscheinungen. Man erhält dieselben, in ganz eigenartigen Figuren, wenn man „dichroitisch" entwickelt. Der bei chemischer Entwicklung bei sehr alten Platten auftretende Randschleier, über dessen Natur neuerdings Homolka (Photogr. Korresp. 1905, S. 550) die wahrscheinlichste Erklärung aufstellte, hat mit dieser Erscheinung nichts zu tun, dieselbe bildet vielmehr in einer Entfernung von 1—2 cm einer 13×18 Platte in einer Breite von 1—2 cm einen intensiven, metallisch glänzenden, in der Durchsicht stark gefärbten Belag, der, nach den vier Ecken der Platten gerichtet, allmählich verläuft. Weder durch die Packungsart, noch etwa durch eine Entwicklungsursache ließen sich jene Figuren, die ich bei etwa 25 verschiedenen Emulsionen vorfand, erklären. Bei gewöhnlicher Entwicklung tritt keine Spur jener eigenartigen Schleierform auf.

Suchen wir nach dieser spezifierten Untersuchung über die Häufigkeit des Vorkommens von Bromsilber lösenden Agentien in gewöhnlichen Entwicklern die

---

[1]) Neuhauß, Eders Jahrbuch für 1898, p. 179; Miethe, Eders Jahrbuch für 1900, p. 353.

Frage wieder allgemeiner zu fassen, so finden wir den oben S. 108 u. f. geschilderten Einfluß der Korngröße auf die Disposition des Bromsilbers zur physikalischen Entwicklung auch in dieser Abart des Hervorrufungsprozesses, bei dem das Bromsilber der Schicht selbst erst in Lösung gebracht wird, um sich dann an den vom Lichte gebildeten Reduktionskeimen niederzuschlagen, durchaus bestätigt. Das feine Korn der Diapositivplatte zieht das aus der übersättigten AgBr-Lösung in Ammoniak, Thiosulfat, Rhodankalium etc. sich ausscheidende Silber viel leichter an als das grobkörnige; deshalb braucht die wenig gereifte Emulsion keine längere Exposition als für die Entwicklung ohne Lösungsmittel für das Bromsilber, während das gereifte Korn wieder eine sehr viel längere Belichtungszeit verlangt, um genügend Reduktionskeim-Material zur Silberabscheidung zu liefern. Selbst bei der verlängerten Exposition bedarf das grobe Korn zur Silberabscheidung einer viel längeren Zeit der Entwicklung als das feine Korn; während daher die normal exponierte Diapositivplatte längst fertig entwickelt ist, ehe sich das Silber auch an den unbelichteten Stellen niederschlägt, bildet die grobkörnige Platte längst dichroitischen Schleier, ehe sich das Bild entwickelt hat. Bei sehr langer Entwicklung gibt auch die Diapositivplatte in jenen modifizierten Entwicklern dichroitischen Schleier, der an seinem charakteristischen, hellen, reflektierenden Aussehen und eben dem Dichroïsmus zu erkennen ist; bei der Feinheit des Kornes auch nach chemischer Entwicklung ist mikroskopisch kein markanter Unterschied in Größe und Form des Kornes zu erkennen.

Nach allem ist also ein wesentlicher Unterschied zwischen der gewöhnlichen, chemischen und der

physikalischen Entwicklung nicht von der Hand zu weisen, vielmehr zeigt sich durchweg ein seltsamer Antagonismus, welcher auch das Studium der Entstehung des dichroitischen Schleiers erschwert, wenn man nicht die chemische Entwicklung ausschaltet. Um dies zu erreichen, ist erforderlich, daß man nicht nur unbelichtete, sondern auch von chemischem Schleier völlig freie Emulsionen verwendet, wozu sich wenig gereifte Bromsilber-Diapositivplatten, die ich mir für diesen Zweck besonders präparierte, sehr gut eigneten. Solche Platten zeigen, daß auch die Gegenwart von Sulfit nicht notwendig ist, um dichroitischen Schleier zu erzeugen, vielmehr geben alle Entwicklungssubstanzen, in 2 %iger Lösung mit gleichem Volumen 10 %iger Sodalösung gemischt, bei genügend langer (10—15 Minuten) Einwirkungsdauer auf Diapositivplatten intensive, ausgeprägt dichroitische Schleier. Wie bereits (oben S. 171) erwähnt, wirkt z. B. Paraphenylendiamin mit seinen beiden Amidogruppen an sich stark Bromsilber lösend, und in der Tat zeigen auch andere Entwicklungssubstanzen, die unsubstituierte Amidogruppen haben, die Neigung, Farbschleier zu bilden, in besonders ausgeprägtem Maße, so Paramidophenol, Eikonogen, Edinol, von noch „rapideren" Substanzen Amidol[1]), Triamidophenol, Diamido-Resorcin, m-Amido-o-Kresol. Die letztgenannten Substanzen geben ohne Sulfit so starke, von Entwickler-Oxydationsprodukten gefärbte Lösungen, daß man nur wenige Minuten entwickeln darf, doch sieht man dann unabhängig von dem Farbstoff-Schleier den dichroitischen. Bei Hydrochinon, Adurol und Pyrogallol entstehen ohne Sulfit so starke Farb-

---

[1]) S. auch Reeb in Bulletin de la Société franç. de photographie, April 1905, p. 207, nach Photographische Chronik 1905, p. 414.

stoffschleier, daß man über einen vorhandenen dichroitischen Schleier sich nicht vergewissern kann; Glyzin und Brenzcatechin liefern auch ohne Sulfit nur wenig gefärbte Lösungen und zeigen nach kurzer Entwicklungsdauer nur einen reinen Gelbschleier. Diese Gelbschleier rühren aber auch bereits von kolloidalem Bromsilber her, wie eine weitere Entwicklung von etwa 20 Minuten deutlich zeigt.

Vermeidet man die starke Ausbildung der Entwickler-Oxydationsprodukte durch eine geringe, d. h. eine der Entwicklersubstanzmenge gleiche Quantität von wasserfreiem Sulfit, so geben sämtliche Entwicklersubstanzen in 15 Minuten bei Diapositivplatten starke, unverkennbar dichroitische Schleier, am stärksten Adurol und Metol, dann Hydrochinon und Pyrogallol, Edinol und Eikonogen. Die Farben sind sehr verschieden; sie schwanken in der Durchsicht zwischen rot, violett und blau. Eine Schätzung bezüglich der Dichte, d. h. der Silbermenge, ist deshalb schwer, sie wird noch besonders dadurch erschwert, daß, wie z. B. beim Paraphenylendiamin, das Korn des dichroitischen Schleiers gröber und damit die Deckkraft geringer wird.

Bei Brenzcatechin und Glyzin (+ Sulfit, wie oben angegeben) ist der Farbschleier nur gelb in der Durchsicht, mit einem bläulichen Schimmer in der Aufsicht, bei fortgesetzter Einwirkung der Lösung werden aber auch diese Schleier sehr intensiv. Um mit Sicherheit bei diesen Versuchen die Entstehung eines Farbschleiers im Fixierbade zu verhindern, wurde stets nach der Entwicklung und Abwaschung noch ein Bisulfitbad eingeschaltet.

Besonders Paramidophenol, welches in seiner karbonatalkalischen Lösung auch ohne Sulfit fast farblos bleibt, zeigt in seinem Vergleiche zu Glyzin

und Brenzcatechin deutlich, daß sein durch die Bildung des dichroitischen Schleiers dokumentiertes Bromsilber-Auflösungsvermögen erheblich größer ist, indessen lehrt besonders Brenzcatechin deutlich, daß jede alkalische Entwicklerlösung ohne jeden Zusatz imstande ist, den dichroitischen Schleier hervorzurufen, wenn die Entwicklung nur lange genug dauert und nicht durch den Eintritt einer chemischen Entwicklung, sei es nun eines latenten Bildes oder nur des chemischen Schleiers, gestört wird.

Ergibt sich also aus dem Vorstehenden, daß zum Auftreten des dichroitischen Schleiers jede Entwicklerlösung ohne besondere Zusätze oder Verunreinigungen genügt, so fragt es sich weiter, aus welchem Grunde gerade nur Diapositivplatten, d. h. wenig gereifte Emulsionen, den Farbschleier so leicht ergeben. So kann man z. B. in Brenzcatechin- oder auch Paramidophenol-Soda ohne Sulfitzusatz (s. o.), gewöhnliche hochempfindliche Platten länger als $1/2$ Stunde verweilen lassen, ohne mehr als eine schwache Spur von Gelbschleier zu erhalten, während sich der gewöhnliche chemische Schleier in diesem Falle stark ausprägt.

Wir haben hier wieder den bereits mehrfach erwähnten Antagonismus zwischen den beiden Schleierarten, der auch von anderen Autoren[1]) betont wurde. Die Erklärung von R. Ed. Liesegang[2]), daß der Rotschleier, wenn die Platte einen nur geringen schwarzen Schleier habe, sich deshalb niemals zeige, weil das naszierende Silber von den größeren

[1]) Z. B. Lumière und Seyewetz, Internationaler Kongreß für angewandte Chemie, Berlin 1903; Revue Suisse de Photographie 1903, p. 256; Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie 1903, p. 195 und 277.

[2]) Archiv für wissenschaftliche Photographie 1899, p. 231.

Körnern angezogen werde, scheint nach den Untersuchungen auf S. 108 u. f. aber nicht zutreffend, weil ja die gröberen Körner nicht die geringste Neigung zur physikalischen Verstärkung zeigen und alles dagegen spricht, daß sich die beiden Entwicklungsarten gegenseitig unterstützen können.

Diese Verhältnisse treten besonders deutlich in einem Phänomen hervor, für welches Liesegang[1]) den sehr treffenden Ausdruck „Pseudosolarisation" vorgeschlagen hat. Eder[2]) beobachtete zuerst die Umkehrung eines normal exponierten Bildes im Eisenoxalatentwickler, dem Thiosulfat zugesetzt war, Kogelmann[3]) die gleiche Erscheinung bei Metol und Amidol[4]) + Ammoniak, und Liesegang gab auch a. a. O. zuerst eine Erklärung für das Phänomen, auf die wir am Schlusse zurückkommen werden.

Neuerdings hat Adrien Guébhard in seinen interessanten und mit der Reproduktion von Umkehrungsbildern illustrierten Arbeiten: „Inversion de l'image sous-posée par sur-développement lent"[5]), „Un mode nouveau d'inversion photographique"[6]) und „Sur l'inversion photographique"[7]) die Umkehrung des normal exponierten Bildes wieder eingehend studiert.

---

[1]) Photographische Korrespondenz 1895, p. 558; Photographisches Archiv 1895, p. 300.

[2]) Eders Handbuch, 2. Aufl., 6. Heft, p. 74; Bd. III, 5. Aufl., p. 114.

[3]) Eder a. a. O., Bd. III.

[4]) Vergl. auch Reeb a. a. O.

[5]) Bulletin de la Société française de Photographie, 2. série, tome XX, 1904.

[6]) Science, Arts, Nature, Nr. 145, Tome VI, p. 148.

[7]) Revue des Sciences photographiques 1904, p. 257; 1905, p. 97. An der letzt zitierten Stelle finden sich auch Hinweise auf ältere Angaben der Literatur.

Der genannte Forscher erwähnt mehrfach das Auftreten des dichroitischen Schleiers bei dem Phänomen, vermißt aber die von den meisten Autoren als unerläßlich angegebenen Bedingungen zum Zustandekommen des Farbschleiers in den von ihm verwendeten Lösungen. Die Veranlassung zur Bromsilberauflösung, oder, was wohl im allgemeinen zutreffender sein dürfte, zur Reduktion des Bromsilbers zu kolloidalem Silber bei den Guébhardschen Versuchen bildet offenbar lediglich die starke Verdünnung seiner Entwickler; die bei meinen Wiederholungen in dem dreifach verdünnten Guébhardschen Pyro-Entwickler[1]) 15 Stunden lang im Standentwicklungskasten behandelten (gewöhnlichen) Trockenplatten ergaben völlige Umkehrungsbilder, die in jeder Weise denjenigen ähneln, die man nach Eder und Liesegang (an den oben zitierten Orten) durch Zusatz von Bromsilber lösenden Agentien zu Entwicklern normaler Konzentration erhält. Wenn man die Guébhardsche Pyrolösung auf den dritten Teil der Wassermenge seiner Originalvorschrift konzentriert, so erhält man bei gleicher Exposition die normale Entwicklung; wieder eine Bestätigung der eingangs erwähnten Erscheinung, daß das Reduktionsvermögen der Lösung vermindert sein muß, um die Bildung des dichroitischen Schleiers zu ermöglichen.

Jede Entwicklerlösung hört bei genügend starker Verdünnung ganz auf, das latente Bild oder den chemischen Schleier auf gewöhnlichen Platten zu entwickeln und beschränkt sich dann darauf, das gesamte Bromsilber zu kolloidalem Silber zu reduzieren. So erhielt ich besonders bei stark verdünntem Hydrochinonentwickler in 20—30 Stunden auf normal expo-

---

[1]) Bulletin de la Société française de photographie, 2. série, tome XX, 1904.

nierten Platten keine Spur von Bild, und die Platte sah nach dem Fixieren fast wie unverändertes Bromsilber aus. Diese Erscheinung wurde schon von Liesegang[1]) beschrieben und von ihm wurde angenommen, daß infolge der dünnen Häutchen von metallischem Silber die Fixierung an sich gehindert sei. Daß diese Hypothese irrtümlich ist, ergibt sich daraus, daß die scheinbar unfixierten Platten in Chromsäurelösung in wenigen Minuten völlig abgeschwächt werden, ein Beweis, daß kein Bromsilber, sondern nur ein in sehr heller Modifikation reduziertes Silber vorliegt. Unter dem Mikroskope sieht man bei solchen Schichten nur das gleichmäßige, runde Korn des „dichroitischen“ Schleiers, keine Spur von gewöhnlichem Schleierkorn oder gar von unfixierbarem Bromsilber.

Bei Diapositivplatten genügen auch Entwickler stärkerer Konzentration, um eine Umkehrung des Lichtbildes zu erzielen, so ergab sulfitfreie Paramidophenol-Soda-Lösung (s. o.) in 2 Stunden gänzlich umgekehrte Bilder. Hochempfindliche Platten ergaben hinwiederum in derselben Lösung keine Spur von Umkehrung; die Neigung zur chemischen Entwicklung überwog hier wieder so stark, daß auch bei langer Einwirkung nur ein geringer dichroitischer Schleier neben dem normalen Bilde zustande kam.

Ein weiterer, schon lange bekannter Fall von Pseudosolarisation liegt in der 1891 von Waterhouse[2]) in seiner Abhandlung: „Eine neue Methode, um direkte Positive in der Kamera zu erhalten“, beschriebenen Wirkung der Thiokarbamide (Sulfoharnstoffe) vor. Waterhouse versuchte ein Jahr später[3]), eine Theorie der Umkehrung durch diese

---

1) Eders Jahrbuch für 1901, S. 654.
2) Eders Jahrbuch für 1891, S. 283.
3) Eders Jahrbuch für 1892, S. 170.

Körper zu geben, indem er einige elektrochemische Versuche beschreibt, bei denen jene Substanzen eine Umkehrung des galvanischen Stromes verursachten. Die Wirkung der Sulfoharnstoffe ist aber so durchaus ähnlich der anderer Bromsilber lösenden Agentien, daß man sie unbedingt auf dieselbe Weise erklären muß. Hierfür sprechen auch spätere Versuche von Waterhouse[1]), sowie von Emerson Reynold[2]), wonach der Zusatz von Bromammonium zu der mit Thiokarbamiden versetzten Entwicklerlösung empfehlenswert ist. Man vergleiche hierzu die Versuche oben auf S. 176.

Meine eigenen Versuche bestätigten durchaus die von mir bereits früher[3]) ausgesprochene Vermutung, daß die Thiokarbamide genau wie Thiosulfat und andere Bromsilber-Lösungsmittel[4]) wirken. Der Effekt von Thiosinamin (Allylsulfoharnstoff), noch mehr von Thiokarbamid, ist so rapid, daß man nur sehr geringe Mengen nehmen darf, um gute Umkehrungsbilder zu erhalten. So verwandte ich von den 5 % igen Lösungen 0·5 cm^3 Thiosinamin oder nur 0·1 cm^3 Thiokarbamid zu je 100 cm^3 Hydrochinon-Sodalösung. Waterhouse[5]) empfiehlt besonders den Eikonogenentwickler, später auch Metol, doch ist die Substanz des Entwicklers an sich gleichgiltig; es kommt, wie von mir wiederholt betont, nur auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Entwicklers an. Im übrigen sind für

1) Eders Jahrbuch für 1902, p. 482.

2) Eders Jahrbuch für 1903, p. 460.

3) Photographische Korrespondenz 1905, p. 162, Fußnote 2. Wie ich später fand, sprach auch schon R. Ed. Liesegang (Photographisches Archiv 1895, p. 303) diese Vermutung aus.

4) Die Lösungsfähigkeit der Thiokarbamide für die Silberhalogenide wurde quantitativ festgestellt von Valenta, Photographische Korrespondenz 1894, p. 283.

5) Eders Jahrbuch für 1894, p. 405.

das Zustandekommen der richtigen Umkehrung genau dieselben Momente maßgebend wie bei der Umkehrung nach Eder, Kogelmann und Guébhard a. a. O. Die Exposition muß gerade richtig abgemessen, die Quantität des Bromsilber-Lösungsmittels muß im Verhältnis zu seiner eigenen Reaktionsgeschwindigkeit und zu der der reduzierenden Lösung abgestimmt sein, auch hängt viel von dem Reifungszustande der Platte, der Entwicklungsdauer etc. ab. Auch Waterhouse erwähnt bereits in seiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand, daß man die Zusammensetzung der Lösung je nach der Platte und dem zu photographierenden Gegenstande ändern müsse und sagt zum Schlusse, „daß das Verfahren sehr empfindlich hinsichtlich der dabei auftretenden verwickelten chemischen Reaktionen sei, daß wohl noch einige Zeit vergehen werde, bis es in die Praxis Eingang finde".

Wie schon Liesegang[1]) bei seinen Pseudo-Solarisationsversuchen beschreibt, werden derartige Bilder beim Auftrocknen außerordentlich viel dunkler und beim Befeuchten wieder heller; dasselbe fand ich auch bei den mit Thiokarbamiden entwickelten Platten und steht in Überstimmung mit dem Verhalten jedes feinkörnigen Silberniederschlages, wie dies z. B. auch von Chlorsilberemulsionen besonders bekannt ist[2]).

Erwähnt mag noch werden, daß die Entwicklung mit den Thiokarbamiden anscheinend niemals die helleren, ausgesprochen „dichroitischen" Silber-

---

[1]) Photographisches Archiv 1895, p. 300.

[2]) Vergl. hierzu Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. 1906, S. 492; ferner die während des Satzes dieses Buches erschienene wichtige Arbeit von Schaum und Schloemann, Zeitschr. f. wiss. Photogr., Bd. V, S. 109.

niederschläge liefert wie einige andere „dichroitische" Entwicklungsmethoden; oft erschien der Niederschlag in einer so einfarbigen chokoladebraunen Nuance, daß man auf die Vermutung kommen konnte, eine andere Reaktion vor sich zu haben. Die Sulfoharnstoffe sind bekanntlich leicht verseifbar zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, und Valenta[1]) hat auch nachgewiesen, daß die Lösung von Chlorsilber in Thiosinamin durch Alkalien unter Bildung von Schwefelsilber zersetzt werde. Bogisch[2]) bestätigte dasselbe für Thiokarbamid; auch die Lösungen von Bromsilber unterliegen jener Reaktion. Indessen spricht das Verhalten der mit den Thiokarbamiden entwickelten Niederschläge gegen Chromsäure dafür, daß bei Gegenwart der reduzierenden Substanzen wenigstens in der Hauptsache Silber entsteht. Der mikroskopische Befund der Kornform zeigt in allem völlige Übereinstimmung mit anderen „dichroitischen" Hervorrufungsmethoden und endlich findet auch die Umkehrung durch Thiokarbamid im sauren Eisenentwickler statt, bei dem jene Schwefelsilber-Reaktion nicht eintritt.

In das Gebiet der Umkehrungserscheinungen durch Bromsilber lösende Agentien gehört auch die von Kogelmann[3]) beschriebene normale Entwicklung solarisiert belichteter Bilder unter Anwendung von Thiokarbamiden, Rhodanammonium oder Thioschwefelsäure („Wasserstoffthiosulfat"). Diese Wirkung ist im Prinzip nicht überraschend, da an jenen Stellen, an welchen nach solarisierender Belichtung die stärkste Reduktion eintreten würde, die Reduktion des viel stärker deckenden gelösten

---

[1]) Eders Jahrbuch für 1894, p. 413.

[2]) Ebenda.

[3]) Photographische Mitteilungen 1894/95, Bd. 31, p. 6.

Bromsilbers am wenigsten stattfindet, so daß sich der stärkste Niederschlag wieder da bildet, wo die größte Lichtwirkung war. Ich erhielt die Umkehrung solarisierter Bilder mit Thiokarbamid im Entwickler nur andeutungsweise, ziemlich vollständig aber, wenn ein sehr stark verdünntes Vorbad von Thiokarbamid angewendet wurde. Naturgemäß liefert eine so komplizierte, von so vielen Faktoren abhängige Reaktion nur selten wirklich gute Bilder, bei der Kogelmannschen Lösung von Thioschwefelsäure, die sich bekanntlich außerordentlich rasch zersetzt, muß das Gelingen noch schwieriger sein, denn der Autor schreibt selbst, „daß mit Wasserstoffthiosulfat gut zu arbeiten, eine sehr schwierige ‚Kunst' sei".

Inwieweit übrigens jene Kogelmannsche Entwicklung solarisierter Schichten mit Thioschwefelsäure mit dem ähnlichen Vidalschen Versuche[1]) und meiner Erklärung[2]) desselben zusammenfällt, wird hauptsächlich von der Exposition und Einwirkungsdauer des Thiosulfats bei dem Vidalschen Experimente abhängen; die beim Vidalschen Versuche auftretende Braunfärbung[3]) des Bildes spricht dafür, daß die Umkehrung des solarisiert belichteten Bildes in das normale wenigstens zum Teile auch durch die „Pseudosolarisation" infolge gelösten Bromsilbers verursacht wird.

Die beschriebenen Fälle von Pseudosolarisation laufen alle auf dieselbe Erscheinung hinaus, indem sie nur Spezialfälle des Phänomens sind, daß die gewöhnliche Entwicklung und die Reduktion des gelösten Bromsilbers sich gegenseitig stören. R. Ed. Liese-

---

[1]) Bulletin de la Société française de photographie 1898, p. 282.

[2]) Photographische Korrespondenz 1904, p. 123.

[3]) S. auch Eders Jahrbuch für 1902, p. 79.

gang, dem wir unter so vielem anderen auch die ersten eingehenden Studien über Farbschleier verdanken, erklärt[1]) die Neigung des dichroitischen Schleiers („Rotschleiers“), sich hauptsächlich nur an den unbelichteten Stellen des Bildes niederzuschlagen, auf folgende Weise:

„Weshalb sich die rote Modifikation des Silbers nur an den unbelichteten Teilen und nicht auch an den belichteten bildet, wird man einsehen, wenn man bedenkt, daß erstere durch Reduktion von gelöstem Silbersalz entsteht. An den belichteten Stellen wird sich aber weniger Bromsilber in dem wenigen Fixiernatron lösen können, weil es vorher schon zum Teile zu metallischem (schwarzem) Silber reduziert wurde.“

Kombiniert man mit dieser Erklärung die offensichtliche und auch bereits von Liesegang[2]) erkannte Tatsache, daß das feinkörnige Silber des „Rotschleiers“ eine außerordentlich viel größere Deckkraft besitzt als das gewöhnliche Silberkorn eines Negativs, und berücksichtigt ferner auch die in Kap. II (S. 83) besprochene Verminderung der Löslichkeit von Bromsilber durch die Belichtungssilberkeime, so erscheint das Phänomen der Pseudosolarisation einigermaßen verständlich.

Bei den feinkörnigen Diapositivplatten fällt gegenüber den hochempfindlichen Emulsionen außer dem Moment der größeren Neigung zum chemischen Schleier bei den letzteren natürlich die leichtere Löslichkeit des feineren Korns ins Gewicht. Diese Verschiedenheit äußert sich besonders in denjenigen Fällen der Farbschleierbildung, bei denen kein besonders stark Bromsilber lösendes Agens zur Anwendung kommt, so besonders bei den sulfitfreien

---

1) Photographisches Archiv 1895, p. 302.

2) Photographisches Archiv 1895, p. 290.

Lösungen, z. B. von Paramidophenol wie auch Brenzcatechin. Nimmt man Substanzen, die Bromsilber sehr rasch lösen, wie Rhodansalze, Ammoniak etc., so ist der Unterschied in der Farbschleierbildung, einerseits bei gewöhnlichen, andererseits bei feinkörnigen Platten, bei weitem nicht so auffallend.

Aus dem Spezialfall der Standentwicklung, wie er besonders in den beschriebenen Guébhardschen Versuchen auch vorliegt, ergibt sich übrigens als zu beachtende Tatsache, daß mit zunehmender Verdünnung eines Entwicklers von bestimmter Zusammensetzung die Neigung zur chemischen Entwicklung viel rascher abnimmt als das Vermögen der Lösung, das Bromsilber zu kolloidalem Silber zu reduzieren.

VI.

Über die Photohaloide Carey Leas. Auffassung derselben und des latenten Bildes als Adsorptionsverbindungen von Halogensilber und Silber*).

Im Jahre 1887 hat der amerikanische Forscher M. Carey Lea[1]) seine grundlegenden Untersuchungen „Über rotes und Purpur-Silber-Chlorid, Silber-Bromid und Jodid, über Heliochromie und über das latente photographische Bild" veröffentlicht. Carey Lea beabsichtigte in diesen Abhandlungen zu beweisen:

1. „Daß Chlor, Brom und Jod fähig sind, mit Silber Verbindungen einzugehen, welche verschiedene und schöne Färbungen zeigen, und zwar Pfirsichblütenfarben, rosa, purpur und schwarz; daß diese Verbindungen (ausgenommen unter dem Einflusse von Licht) große Beständigkeit besitzen; daß dieselben auf rein chemischem Wege und bei völliger Abwesenheit von Licht erhalten werden können.

---

*) Diese während des Druckes der ersten 5 Kapitel entstandene Arbeit ist als Nachtrag zu Kap. II. aufzufassen.

[1]) American Journal of Science, Mai 1887, XXXIII. Bd.; in deutscher Übersetzung Photogr. Korrespondenz 1887, S. 287, 344, 371, wonach hier zitiert wird.

2. Daß von den genannten Substanzen das rote Chlorid die Fähigkeit besitzt, die Farben wiederzugeben. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß der Stoff in der unendlich dünnen Schicht, welche Becquerel, Niepce de St. Victor, Poitevin und Andere bei ihren Experimenten über Heliochromie erhalten haben, nichts Anderes als das rote Chlorid war.
3. Daß diese Substanzen, welche auf chemischem Wege darstellbar sind, dasjenige Material sind, aus welchem das latente oder unsichtbare photographische Bild besteht, daß diese Stoffe jetzt im chemischen Laboratorium in jeder gewünschten Menge ohne die Hülfe des Lichtes dargestellt werden können. Sie bilden auch einen Teil des sichtbaren Bildes, welches durch die Einwirkung des Lichtes auf Silberhaloide entsteht."

In der Einleitung zu seinen Untersuchungen bemerkt Carey Lea, daß die Subhaloidtheorie des latenten Bildes nicht vereinbar mit der Tatsache sei, daß das latente Bild so überaus beständig gegen Salpetersäure ist. Lea spricht weiter den für unsere heutige Auffassung sonderbar anmutenden Satz aus: „Silbersubchlorid ist eine sehr unbeständige Verbindung, welche durch Salpetersäure rasch zerstört wird". Er nimmt dann nach Analogie der Farbstofflacke eine Verbindung des nach seiner Ansicht so unbeständigen Subhaloides mit den Haloiden an, „wodurch das Subsalz seine charakteristische Unbeständigkeit verliert und eine sehr beständige Verbindung resultiert." Nach einer großen Zahl von Analysen, die der Forscher von seinen auf chemischem Wege erzeugten Photohaloiden machte, verbindet sich das „Subsalz" keineswegs in stöchiometrischen Verhältnissen mit dem Normalhaloid, sondern die Menge

des in Salpetersäure unlöslichen „Subchlorides“ betrug nie mehr als 8 oder 9 Prozent von dem Normalhaloid. „Wenn Silberchlorid, Bromid oder Jodid nur $1/2$ % von dem entsprechenden Subsalze in Verbindung enthalten, werden deren Eigenschaften gewaltig verändert; die Färbung ist eine gänzlich verschiedene und das Verhalten derselben zum Lichte ist ebenfalls ein anderes. Ja selbst so geringe Mengen, welche durch die Analyse kaum bestimmbar sind, alterieren schon die Färbung und die Lichtempfindlichkeit. Eine dieser letzten Formen ist es nun, welche tatsächlich den Stoff gibt, aus dem das latente Bild besteht“ (a. a. O. S. 289).

Carey Lea gibt alsdann zahlreiche Methoden zur Darstellung besonders des Photochlorides, welches das charakteristischste der drei Photohaloide ist. Außer durch Chlorierung metallischen Silbers entstehen die Photochloride sozusagen bei jeder Reduktion des Normalchlorides oder durch Behandlung jeder durch Licht oder chemische Agentien reduzierten Silberverbindung mit Salzsäure und darauf mit Salpetersäure usw. Als beste Methode, um „rotes Chlorid“ darzustellen, giebt Lea die Reduktion einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak mit Eisenvitriol an. Ich verfolgte diese Darstellungsmethode[1]), wobei ich das aus 10 g Silbernitrat in 10 proz. Lösung mit NaCl ausgefällte Chlorsilber nach gründlichem Waschen in 70 ccm NH_3 (sp. G. 0,91) löste und dann 50 g Ferrosulfat in 150 ccm Wasser zufügte. Es entsteht momentan ein dichter schwarzer Niederschlag. Nach 15 Minuten wurde das Gemisch mit Schwefelsäure angesäuert, wonach sich ein ziegelrot gefärbtes Photochlorid zeigte. Nach wiederholtem Auswaschen

[1]) Lea gibt keine Mengenverhältnisse an.

gab dieses Photochlorid an konzentrierter Salpetersäure gar kein Silber ab; das ganze reduzierte Silber ist also als „Photochlorid" vorhanden. Bei dieser Darstellungsmethode des Photochlorides liegen, wie man sieht, schon ganz ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Entwicklung des photographischen Bildes oder ähnlicher noch wie bei der Entstehung des dichroitischen Schleiers, bei welchem, wie ich oben S. 161 nachwies, auch nicht reines metallisches Silber, sondern stets auch ein halogenhaltiges Nebenprodukt entsteht. Die von Lea a. a. O. S. 298 angegebenen Methoden der Reduktion von Silbernitrat resp. Silberoxyd-Ammoniak mit Eisenoxalat resp. Pyrogallol bei Gegenwart von Salzsäure, welche ebenfalls gefärbte Photochloride ergaben, führten Lea zu der Annahme, „daß selbst metallisches Silber im Stande sein könnte, Chlorsilber zu reduzieren". Der Forscher kochte frisch gefälltes Chlorsilber mit „metallischem Silber in feinem Pulver" in wässeriger Suspension und erhielt dann nach Zusatz von Salpetersäure in der Tat ein tief rötlich gefärbtes Chlorid. Diese Reaktion ist von sehr erheblicher Bedeutung für die Kenntnis der Photohaloide. Die Beobachtung, daß sich ausgefälltes Chlorsilber mit kolloidalem Silber direkt zu Photochlorid verbinde, stieß mir, bevor ich das Leasche Experiment in dessen Originalarbeiten kennen lernte, in der Abhandlung von Ludwig Günther[1]) „Über das farbenempfindliche Chlorsilber und Bromsilber" auf, der Lea in dieser

[1]) Ludwig Günther, „Über das farbenempfindliche Chlorsilber und Bromsilber". Separatabdruck aus den Abhandl. der Naturhist. Gesellsch. Nürnberg, Bd. XV, Nürnberg 1904, S. 26. Diese Dissertation von Günther ist ein Teil einer von Baur und Günther gemeinsam ausgeführten Arbeit, die auszugsweise in der Zeitschrift f. physikal. Chemie XLV. 5, S. 613 veröffentlicht

Beziehung nicht erwähnt[1]), aber schon eine viel ältere Vermutung von Niepce de St. Victor[2]) zitiert, daß man bei der Photochromie „vielleicht“ günstige Resultate erhalten könnte, wenn man dem Chlorsilber oder anderen Silbersalzen „gepulvertes Silber“ beimischte.

Die also von Carey Lea und Günther unabhängig von einander gemachte Beobachtung, daß metallisches Silber sich mit Halogensilber ohne erhebliche Energiezufuhr verbinden kann, veranlaßte mich zur gründlichen Untersuchung der Bedingungen, unter denen diese eigenartige und für die Erklärung mehrerer photographischer Phänomene außerordentlich wichtige Reaktion eintritt. Als günstigste Vorbedingung einer derartigen Vereinigung hielt ich zuerst die Anwendung sowohl des Silberhalogenides wie des Silbers in kolloidaler Form. Da das Bromsilberhydrosol viel sicherer herstellbar und viel haltbarer[3]) ist als das kolloidale Chlorsilber, stellte ich meine ersten Versuche mit dem Bromsilber an. Als kolloidales Silber verwendete ich zweierlei Präparate: 1. das Leasche Dextrinhaltige, 2. die von demselben Forscher durch Reduktion mit Ferrocitrat erhaltene kolloidale Lösung[4]). Beide Präparate waren durch zweimaliges Ausfällen mit Alkohol und Wiederauflösen in Wasser von dem

---

wurde. Vergl. auch die Abhandlung von Baur „Über das farbenempfindliche Chlorsilber“ in Eders Jahrb. f. 1904.

[1]) Auch Eder (Photochemie III. Aufl., Halle 1906, S. 223) nennt nur Günther als den Autor dieses Versuches.

[2]) Vergl. Zenker, Lehrb. d. Photochromie, Braunschweig 1900, S. 75.

[3]) Vergl. meine Ausführungen und Literaturangaben oben S. 30.

[4]) Photogr. Korrespondenz 1889, S. 473.

größten Teil der Elektrolyte befreit und wurden in 5 % iger Lösung verwendet. Zu je 400 ccm des nach Lottermoser[1]) erhaltenen Bromsilberhydrosols mit je ca. 0,2 % AgBr wurde das kolloidale Silber in wechselnden Mengen von 1 bis 20 % Ag (bezogen auf das AgBr) zugesetzt. Es wurde hierbei niemals ein Farbenumschlag beobachtet, sondern die braune Farbe des kolloidalen Silbers gab mit der rein weißen Bromsilberfarbe eine gelb bis hellbraun gefärbte Mischung, die sich auch bei mehrtägigem Stehen nicht merklich in der Farbe änderte. Setzt man zu dem Gemische der beiden Kolloide rasch ein großes Quantum von konzentrierter Salpetersäure, so löst sich das Silber glatt auf und es bleibt reines, ungefärbtes Bromsilber zurück. Ganz anders gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn man das Gemisch der kolloidalen Lösungen von Bromsilber und Silber vorher ausflockt. Setzt man dem Kolloidgemisch ca. 10 % konzentrierter H_2SO_4 zu, so ballt sich der Niederschlag sogleich zusammen und läßt sich gut dekantieren. Derselbe besitzt eine rotbraune Farbe, die je nach der ursprünglich zugesetzten Menge an kolloidalem Silber variiert. Behandelt man nun diesen Körper mit Salpetersäure, so löst sich Silber auf und zurück bleibt ein intensiv rotviolett gefärbtes Photobromid, welches gegen konzentrierte Salpetersäure vollständig widerstandsfähig ist. Wie Schwefelsäure verhalten sich auch andere Elektrolyte, auch stärker verdünnte Salpetersäure; sobald diese Körper ein Zusammentreten der kolloidalem Teilchen veranlassen, tritt auch bereits ein Farbenumschlag ein; solange die Lösungen aber noch nicht direkt ausgeflockt sind, löst Salpetersäure noch das ganze Silber unter Zurücklassung reinen Bromsilbers heraus. Dies steht in völliger Analogie zu

[1]) S. oben S. 123 u. f.

meinem Befunde bei dem durch Belichtung erzeugten Photobromid auf Gelatineschichten[1]), das erst nach Erreichung einer bestimmten Korngröße widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel wird. Auch Chlorsilber bleibt neben Silber unverändert, so lange der Hydrosolzustand des Halogenides gewahrt bleibt, d. h. solange man in genügend starker Verdünnung und unter Ausschluß von Elektrolyten arbeitet. Da aber das kolloidale Chlorsilber viel leichter freiwillig ausflockt als Bromsilber und andererseits auch das Photochlorid schon bei erheblich geringerer Korngröße widerstandfähig gegen Oxydationsmittel wird, so entsteht auch das Photochlorid aus AgCl + Ag schon, sobald nur eine Ausflockung des Gemisches beginnt. Günther erhielt (a. a. O. S. 27), wie schon oben erwähnt, sein „Ag_2Cl“ durch Zusatz kolloidalen Silbers zu der bereits als eine „feine Milch“ ausgefällten Chlorsilber-Suspension, indem er in relativ großer Konzentration und mit überschüssigen Cl-Jonen arbeitet. Günther schließt aus dieser Reaktion, „daß freies Silber neben Chlorsilber für längere Dauer nicht beständig ist, sondern sich mit ihm zu Ag_2Cl umsetzt.“

Carey Lea (l. c. S. 299) verwendet zu seinem analogen Versuche frisch ausgefälltes feuchtes Chlorsilber, mit welchem sich in der Tat kolloidales Silber bei kurzem Kochen direkt verbindet. Carey Lea bezeichnet das von ihm verwendete Silber kurz als „metallisches Silber in feinem Pulver“, sodaß aus seinen Angaben nicht zu ersehen ist, wie er das Silber für diesen Versuch herstellte. Da es für die Auffassung jenes eigenartigen Verbindungsvorganges von AgCl mit Ag von großer Bedeutung ist, in welcher Form die beiden Komponenten vorliegen

[1]) Vergl. oben S. 63 u. f.

müssen und aus den oben beschriebenen Versuchen hervorgeht, daß das Halogenid nicht als Sol, sondern als Gel vorhanden sein muß, so fragte es sich, in welcher Form das Silber sich mit dem Halogenid verbindet. Fällt man das Carey Leasche Dextrinsilber mit verdünnter Schwefelsäure aus, wobei es rein grauschwarz wird, so geht es (nach gutem Waschen) auch noch die Reaktion mit Chlorsilber ein. Kocht man aber den Silberniederschlag, wobei er eine hellgraue Farbe annimmt, oder fällt die Ferrozitrat-Reduktion von Carey Lea (in der das Dextrin fehlt) mit verdünnter Schwefelsäure aus, wobei sogleich hellgraues Silber entsteht, so verbindet sich das Silber auch bei langem Kochen nicht mehr mit Chlorsilber. Da das aus der Dextrinmischung mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte niedergeschlagene schwarze Silber trotz der völligen Ausflockung, die ein leichtes Abfiltrieren gestattete, nach kurzer Behandlung mit Ammoniak wieder sich völlig zu kolloidalem Silber löste („peptisierte"), so lag also in diesem Niederschlag das „feste Hydrosol" vor. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß auch bei Carey Lea ein derartiges festes Hydrosol unter seinem „metallischen Silber in feinem Pulver" zu verstehen ist, da es mir bei zahlreichen Versuchen mit verschiedenen wirklich „unlöslichen" Silberniederschlägen nicht gelang, die Vereinigung mit AgCl zu erzielen, die sich nach Herauslösung des unverbundenen Silbers mit Salpetersäure als meist rosarot gefärbtes Photochlorid bemerkbar macht.

Ausgefälltes Bromsilber verbindet sich übrigens auch nicht mit kolloidalem Silber. Auch Heyer [1])

---

[1]) Friedr. Heyer, Untersuch. über d. hypothetische Silbersubchlorid. Inaug.-Diss., Leipzig 1902. S. 50.

versuchte nach Analogie der Darstellung des Silberfluorürs nach Guntz die gleiche Bereitungsmethode von Ag_2Cl aus AgCl + Ag. Er erwärmte mehrere Stunden lang AgCl + Ag mit Wasser bei Lichtausschluß, ebenso eine Lösung von AgCl in Ammoniak mit Ag und überschüssigem Chlorsilber. In jedem Falle entstand nur ein Gemenge von weißem Chlorsilber mit grauem Silber.

Die Analogie, welche Carey Lea in der Verbindung des „Subchlorides" mit dem Normalchlorid zu den Farblacken findet, zeigt sich in der „Anfärbung" des Chlorsilbergels mit dem kolloidalen Silber in besonders überzeugenden Weise. Wir haben hier wieder ein Beispiel für die namentlich durch die Untersuchungen von Zsigmondy[1]) und Biltz[2]) geklärte Auffassung des Färbevorganges mit anorganischem Material, welche in Kap. I (s. oben S. 27) ausführlich besprochen wurde. Biltz hat auch sowohl Baumwolle wie das Hydrogel des Aluminiumoxyds mit kolloidalem Silber (Collargol) anfärben können, sodaß auch die Möglichkeit einer „Anfärbung" von Halogensilber mit kolloidalem Silber von vornherein durchaus einleuchtend war. Die Leasche Annahme einer Bildung von Subhaloid beim bloßen Kochen des Chlorsilbers mit dem kolloidalen Silber, also eine wirkliche Reduktion des Chlorides durch das Ag, erscheint hiernach gewiß entbehrlich. Bei der Bildung der Photohaloide durch gleichzeitiges Ausfällen der

1) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905.

2) Nachr. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Mathem.-physikal. Kl. 1904, Heft 1 und 1905, Heft 1; ferner auch Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 1904, 272 u. 1905, 521 u. 522.

kolloidal gelösten Komponenten (AgCl oder AgBr + Ag) durch Elektrolyte kann es sich wohl erst recht nur um eine Adsorptionsverbindung von Halogensilber und Silber handeln, da in keiner Weise einzusehen ist, wie ein Subhaloid entstehen sollte, wenn das Gemisch der beiden Kolloide AgBr und Ag durch verdünnte Säuren oder Neutralsalze ausgeflockt wird.

Besonders auffallend erscheint es, wie ich schon oben erwähnte, daß Carey Lea an mehreren Stellen seiner Untersuchungen als erwiesen annimmt, daß das reine Subchlorid von Salpetersäure leicht zersetzt werde. So sagt er l. c. S. 291: „Wenn man nun bedenkt, daß kalte verdünnte Salpetersäure frisch bereitetes Silberchlorür unmittelbar zerstört, ...“ ferner „ich behandle das Photochlorid mit heißer verdünnter Salpetersäure, um freies Silber und ungebundenes Subchlorid zu beseitigen“, weiter S. 295: „Wennn frisch bereitetes und noch feuchtes Silbersubchlorid [1]) mit Salpetersäure behandelt wird, entsteht ein scharfes Aufbrausen und es entweichen rote Dämpfe von Untersalpetersäure; dabei entsteht sofort die rote Färbung des Photochlorides und die Reaktion ist beendigt.“ Es ist mir nicht gelungen, Anhaltspunkte dafür zu finden, warum Carey Lea es für notwendig hält, außer dem metallischen Silber bei den verschiedenen Reaktionen noch das Vorhandensein eines in Salpetersäure ebenfalls löslichen unverbundenen Subchlorides anzunehmen, da die Annahme eines Subchlorides anstatt Silber nur solange

---

[1]) Der hier stehende Druckfehler Silberchlorid anstatt Silbersubchlorid Z. 13 v. u. findet sich Phot. Korresp. 1887, S. 375 berichtigt.

wenigstens den Wert einer Arbeitshypothese haben kann, als man das Subchlorid für unlöslich in Salpetersäure hält. Wenn man mit Lea die Widerstandsfähigkeit des Subchlorides gegen Oxydationsmittel erst durch die Vereinigung mit dem Normalhaloid nach Art der Farblacke erreicht sehen will, kann man gewiß diese Aufgabe seiner Löslichkeitsverhältnisse ebenso gut dem metallischen Silber zuerkennen.

Carey Lea stellte bei seinen heliochromischen Versuchen bereits fest, 'daß das rosenrote Photochlorid, welches bei seinen verschiedenen Herstellungsmethoden stets nur wenige Prozent „Subhaloid", bezogen auf das Normalsalz, aufweist, für die Erzeugung von direkten Photochromien das geeigneteste ist. Dies hat auch Günther bestätigt. Von den Güntherschen Versuchen ist als besonders wichtig hervorzuheben (a. a. O., S. 28), daß gerade diejenigen Photochloridplatten, welche er durch direkte Zufügung von Ag zu dem AgCl erhielt, die besten heliochromatischen Effekte ergaben. Man wird hierdurch — wie Lea — sehr leicht zu dem Vergleiche des zugefügten kolloidalen Ag mit einem Farbstoffe veranlaßt, der ja auch keineswegs in stöchiometrischen Verhältnissen, sondern nur in geringer Menge adsorbiert wird. Der „Farbstoff" Silber erscheint dabei ganz wie ein „optischer Sensibilisator" und die zahlreichen Farb-Nuancen, in denen das kolloidale Silber auftreten kann, mögen die Verschiedenheit der einzelnen Photochloride im Verhalten gegen das Spektrum zum größten Teil bedingen. Im übrigen hat Günther seine Photochloride hauptsächlich durch direkte Behandlung des kolloidalen Silbers mit dem Halogen hergestellt. Über ähnliche Versuche mit Bromierung von kolloidalem Silber in Kol-

lodium[1]) berichtete ich bereits 1901, auch haben Baur und Portius[2]) derartige Versuche beschrieben. Günther findet auch bei direkter Chlorierung von kolloidalem Silber, daß die Photochloride mit 98 Mol. % Cl die besten photochromatischen Effekte ergaben. Man wird also hierbei ungezwungen die 98 % Cl, bezogen auf das Silber, so deuten können, daß ein AgCl mit ungefähr 2 % Überschuß an Ag vorlag; man hat also dann dasselbe Produkt, als wenn man AgCl mit 2 % Ag „anfärbt", und das gleichartige Verhalten dieser beiden Präparate bei der Heliochromie wäre somit vorauszusehen.

Die Güntherschen Chlorierungs- und Bromierungsversuche scheinen mir nämlich ganz deutlich den Beweis zu bringen, daß das zugefügte Halogen sich mit dem Silber nicht zu den verschiedenen hypothetischen Zwischenprodukten (Ag_2Cl etc.), sondern direkt zu Normalhaloid verbindet, während die noch nicht chlorierte Silbermenge einfach als Ag übrig bleibt, welches sich beim Ausflocken dem Niederschlage beimengt, aber bei der Behandlung mit Salpetersäure bis auf diejenige Menge, welche von dem AgCl oder AgBr adsorbiert wird (nach Günther wie auch nach Carey Lea nur einige Prozent) in Lösung geht. Von der Richtigkeit dieser meiner Annahme überzeugte ich mich auch durch einen Bromierungsversuch mit einer Brommenge, die Ag_2Br hätte bilden sollen, wenn dieses existierte. 14 g Silbernitrat wurden nach der Carey Leaschen Methode mit Dextrin und Natronlauge reduziert, durch Ausfällen mit Alkohol wurde die größte Menge der Elektrolyten entfernt und die

[1]) Lüppo-Cramer, Wissensch. Arb., Halle 1902, S. 49, Phot. Korresp., Juni 1901.

[2]) Physikal. Zeitschr. 3. Jahrg., No. 21, S. 491.

5 $\%$ ige wäßrige Lösung des kolloidalen Silberdextrins mit 3 g Brom (= $^1/_2$ Molekül) in wäßriger Lösung bromiert, wobei der Solzustand der Lösung erhalten bleibt. Da bei der Herstellung resp. Reinigung des kolloidalen Silbers immer Verluste entstehen, infolge der Adsorption auch trotz der Alkoholfällung Alkali in dem Silberhydrosol zurückbleibt, endlich auch das Brom in geringer Menge an den Alkohol, eventuell auch an das Dextrin oder seine Oxydationsprodukte gehen kann, so kann man von diesem Versuche keine quantitative Exaktheit verlangen. Immerhin geben die Gewichtsmengen einerseits des nach der Ausfällung des Bromierungsproduktes mit Schwefelsäure durch kalte konzentrierte Salpetersäure in Lösung gehenden Silbers, andererseits des prächtig blauvioletten Photobromides einen nach meiner Ansicht recht überzeugenden Beweis für die oben aufgestellte Hypothese. Die Menge des durch Bromkalium aus der salpetersauren Silberlösung gefällten Bromsilbers betrug nämlich 6,9 g, die des Photobromids 7,6 g. Die theoretisch richtige Gesamtmenge von Normalbromsilber aus den 14 g Silbernitrat wäre 15,4 g gewesen, sodaß das Resultat mir ein für die vorliegenden Umstände hinreichend genaues zu sein scheint, um meine Ansicht zu stützen, daß bei der Behandlung von kolloidalem Silber mit Halogen nur Normalhaloid entsteht, welches sich mit einem geringen Teil des überschüssigen Silbers zu Photochlorid anfärbt, während der Rest des Silbers einfach als Ag beigemengt ist.

Wie oben bereits erwähnt, wird das beim Beginn des Zusammentretens der kolloidalen Teilchen eines Gemisches der Hydrosole von AgBr und Ag unter dem Einflusse von Elektrolyten entstehende noch äußere feinkörnige aber schon rötlich gefärbte Photobromid von konzentrierter Salpetersäure noch wieder

in reines Bromsilber umgewandelt. Bei Chlorsilber tritt die gleiche Erscheinung auf, doch liegt die Größengrenze der noch kolloidal gelösten Teilchen, oberhalb deren Salpetersäure das Photochlorid nicht mehr entfärbt, erheblich niedriger. Die Photohaloide sind also in sehr feinkörnigem Zustande nicht widerstandsfähig gegen die Oxydation, sondern erlangen diese Eigenschaft erst, wenn der Kolloidalzustand aufhört und die Gelbildung eintritt. Diese Abhängigkeit von dem physikalischen Zustande steht in völligem Einklang mit meinen oben S. 63 u. f. beschriebenen Befunden bei Brom- und Chlorsilber-Emulsionen. Aus der Tatsache, daß die photochemische Färbung auf Emulsionen von kolloidalem Halogensilber durch Oxydationsmittel momentan völlig ausgebleicht wird, während sie auf Emulsionen mit gröberem Korn auch bei längerer Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure bei Siedetemperatur unverändert bleibt, hatte ich damals geschlossen, daß bei der Belichtung in jedem Falle zwar Silber entsteht, daß dieses sich aber je nach der Korngröße des Halogenides in anderen Verhältnissen der festen Lösung befindet, daß nämlich mit zunehmender Korngröße das Silber sich durch eine größere Menge von festem Lösungsmittel „verdünnt" vorfindet und damit größere Resistenz gegen chemische Agentien erreicht. Von fundamentaler Bedeutung für die Auffassung der Photohaloide erscheint mir nun der folgende, durch das Verhalten der Solgemische von Silber mit Halogensilber bei der Ausflockung durch Elektrolyte nahegelegte Versuch.

Platten mit kolloidaler Bromsilbergelatine wurden unter 5 %iger Nitritlösung bis zur intensiven Färbung belichtet. Die Färbung wurde in 2 %iger Chromsäure, Salpetersäure etc. momentan ausgebleicht. Löst man

aber die gefärbten Schichten vom Glase ab und kocht sie mit verdünnter Schwefelsäure, bis sich das Photobromid ausflockt, so ist dieses auch beim Kochen gänzlich widerstandsfähig gegen konzentrierte Salpetersäure. Ähnliche Resultate erzielte ich durch analoge Behandlung des reinen Bromsilbersols, doch waren die erzielten Färbungen nicht so ausgeprägt, wohl da das Licht hier nicht so gut Zutritt findet wie bei den Gelatineschichten.

Es ist also nicht notwendig, daß das bei der Belichtung entstehende Silber sich schon während der Belichtung innerhalb eines größeren Molekülkomplexes vorfindet, um seine chemische Widerstandsfähigkeit zu erlangen, sondern der Zusammentritt der kolloidalen Teilchen nach der Belichtung zu einem Gelgerüst hat denselben Erfolg. Daß durch die Ausflockung des belichteten kolloidalen Bromsilbers die rein chemische Natur des Belichtungsproduktes nicht verändert werden kann, ist nun wohl unzweifelhaft. Das mit dem belichteten Bromsilber ganz gleiche Verhalten des ohne Mitwirkung des Lichtes erhaltenen Photobromids aus $AgBr + Ag$ vor und nach der Ausflockung durch Elektrolyte, bei dem außer $AgBr$ doch gewiß nichts anderes als Ag vorliegen kann, beweist aber zwingend, daß auch das Belichtungsprodukt nur Ag sein wird, welches in der Tat, wie Carey Lea von seinem „Subhaloid“ annimmt, durch Verbindung mit dem Normalhaloid „seine charakteristische Unbeständigkeit“ gegen Salpetersäure verliert, wobei das so außerordentlich beständige Photohaloid entsteht, welches wir also als eine Adsorptionsverbindung von $AgBr$ mit Ag auffassen müssen.

Unterwirft man die zahlreichen Darstellungsmethoden der Photohaloide, die Carey Lea in seiner

schönen Untersuchung angibt, einer Betrachtung unter dem Gesichtspunkte, ob auch sie die analoge Auffassung ihrer Bildung als die einer Adsorptionsverbindung von Normalhaloid mit Silber zulassen, so gelingt dieses bei den meisten derselben ohne Schwierigkeit. So lassen sich alle Darstellungsmethoden, bei denen Halogensilber reduziert oder kolloidales Silber mit Salzsäure etc. behandelt wird, ungezwungen von jenem Gesichtspunkte aus verstehen, und der allgemeine Satz Carey Leas (a. a. O. S. 299), „man kann ohne Übertreibung behaupten, daß die Zahl der Reaktionen, welche zur Bildung von Photochlorid führen, weitaus größer ist als jene, welche die Entstehung von normalem Silberchlorid herbeiführen“, erscheint hiernach ganz begreiflich, weil bei allen jenen Reaktionen Chlorsilber und Silber nebeneinander vorhanden sind. Auch die Darstellungsmethode von Silberphotochlorid durch Reduktion von Chlorsilber mit unterphosphorigsaurem Natron (a. a. O. S. 353), welche speziell Carey Lea „in den Stand setzte, einen Schlüssel zu finden, um das große Geheimnis des latenten Bildes einigermaßen zu enthüllen“ (l. c. S. 352), läßt sich als Reduktion des Chlorides zu Silber, welches mit dem unreduzierten AgCl zu Photochlorid zusammentritt, ohne Schwierigkeit erklären. Beim längeren Kochen von ausgefälltem Chlorsilber mit konzentrierter Natriumhypophosphitlösung erzielte auch Lea „völlige Reduktion zu metallischem Silber“. Im übrigen erbringt er durch eine Reihe von interessanten Versuchen den Beweis, daß die Wirkung des Hypophosphites auf die Silberhalogenide durchaus mit der des Lichtes gleichartig ist. Der Forscher verwendet bei seinen Versuchen bindemittelfreie Haloidsalze, was ich deswegen besonders erwähne, weil ich in einer

früheren Publikation[1]) wohl Chlorsilber, nicht aber Bromsilber in Form von Gelatineemulsion der Verschleierung durch Hypophosphit zugänglich fand. Die Gleichartigkeit der Wirkungsweise von Hypophosphit und Licht erstreckt sich nach Leas Versuchen auch auf ein gleiches Verhalten des latenten Eindruckes auf allen drei Silberhalogeniden gegen Salpetersäure und Alkalihaloide; auch in der solarisierenden Wirkung kann das Licht scheinbar durch das unterphosphorigsaure Salz ersetzt werden usw. Da aber die Annahme Carey Leas, daß das Hypophosphit Subhaloid bilde, als nicht begründet bezeichnet werden muß, so lassen sich seine Resultate über die Natur des latenten Lichtbildes in diesem Abschnitte seiner Untersuchungen ebenso gut mit der Annahme des Vorhandenseins von adsorbiertem Silber vereinigen. Das Gleiche trifft zu bei den Experimenten Carey Leas im II. Teil seiner Arbeit (l. c. S. 350 u. f.). Hier werden eine Reihe von Silbersalzen (Oxalat, Phosphat, Karbonat, Tartrat etc.) für sich belichtet, dann mit Salzsäure und darauf mit Salpetersäure behandelt und alle ergeben gefärbte Photochloride, d. h. das durch das Licht reduzierte Silber vereinigt sich mit dem Chloride zu der beständigen Adsorptionsverbindung. Die genannten Silbersalze benutzt Carey Lea auch zu einer instruktiven Versuchsreihe, die er als „Übertragung des latenten Bildes" (a. a. O. S. 371) bezeichnet. Er erzeugt Schichten von jenen Silbersalzen, die er unter einem Negativ belichtet, darauf mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure behandelt und findet dann, daß sich latente Bilder entwickeln lassen. Daraus zieht Lea folgenden Schluß:

---

[1]) Photogr. Korrespondenz 1903, S. 226.

„Es erscheint daher erwiesen, daß die Lichtwirkung auf alle Silbersalze, von welchen ein solches Bild übertragen werden kann, durchaus ähnlich sein muß der Lichtwirkung auf Silberhaloide. Und daraus folgt der wichtige Schluß, daß alle derartigen Silbersalze fähig sein müssen, Subsalze zu bilden, denn sonst könnte das Bild unmöglich auf die beschriebene Weise übertragen werden. Bei den meisten Silbersalzen wurde das Bestehen von solchen Subsalzen bisher weder beobachtet, noch vorausgesetzt, und wenn ich nicht irre, wurde die Existenz eines Subsalzes speziell beim Silberphosphat ausdrücklich verneint. Das Bild aber, welches durch das Licht auf Silberphosphat erzeugt wird, kann übertragen werden, demzufolge muß ein Subsalz desselben existieren."

Neue Forschungen[1]) haben nun die Existenz von Silberoxydul und seinen Sauerstoffsalzen als unbegründet erwiesen und dargetan, daß es sich bei den vermeintlichen Silbersubsalzen stets um kolloidales Silber gehandelt hat. Auch bei den Leaschen „Übertragungsversuchen" kommt man mit der Annahme von Ag völlig aus. Bei der Belichtung der Silbersalze wird sich stets Silber bilden, welches auch bei dem von mir nachgeprüften Oxalat und Phosphat nach starker Schwärzung im Lichte sehr leicht löslich in Salpetersäure war. Behandelt man ein derartiges Gemisch von z. B. Silberoxalat und dem durch Belichtung aus ihm entstandenen Silber mit Salzsäure, so bildet sich wiederum Chlorsilber, welches mit einem

[1]) Lottermoser, Anorganische Kolloide, Stuttgart 1901, S. 35 u. f., ferner Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 59; vergl. im übrigen S. 117—121.

Teile des fein verteilten Silbers Photochlorid bildet. Erst die Überführung in das in unbelichtetem Zustande gegen Entwickler relativ widerstandsfähige Haloidsalz gestattet den Entwicklungsprozeß, während die leicht reduzierbaren Oxalate etc. sich nicht verschieden rasch entwickeln, ob sie belichtet oder unbelichtet sind. Daraus erklärt sich auch das von Lea (l. c. S. 37) beschriebene Experiment, dem er eine besondere Beweiskraft für seine Anschauung zuschreibt. Er belichtet ein mit einem beliebigen Silbersalze (nicht Haloiden) präpariertes Papier und macht dann mit einem in Halogenwasserstoff getauchten Glasstabe eine Zeichnung darauf. Alsdann badet er das Papier in Salpetersäure und erhält bei der Entwicklung die Zeichnung schwarz auf weißem Grunde.

Lassen sich also auch alle die erwähnten vielseitigen Versuche Carey Leas über die Photohaloide und das latente Bild, welches ja, wie schon Lea richtig erkannte und in Kap. II dieses Buches weiter begründet wurde, nichts als ein Photohaloid sein kann, durch die feste Verbindung von Haloid mit Silber erklären, so bedürfen doch einige Darstellungsmethoden von Photohaloiden einer ergänzenden Erklärung. Mein entscheidender Versuch über die Bedingungen der Vereinigung von Halogensilber mit Silber verlangte das Silber in kolloidaler Form. Von diesem Zustande des Silbers kann aber nicht die Rede sein bei der Herstellung von Photohaloiden durch Chlorierung von Silberblech, wie es bei den Photochromien Becquerels u. a. benutzt wird. Indessen scheint mir die Schwierigkeit, welche diese Darstellungsmethode einer Unterordnung unter jenen allgemeinen Gesichtspunkt bereitet, nicht groß genug, um als Beweis gegen die Richtigkeit der Auffassung der Photohaloide als Adsorptionsverbindungen gelten zu können.

Nach Becquerel[1]) ist die stärkere violette Photochloridschicht auf seinen metallischen Silberplatten für die Photochromie nur $^1/_{1500}$ mm dick. Die Chlorierungsmittel werden wahrscheinlich erst die Oberfläche des Silbers in Lösung bringen und damit Verhältnisse schaffen, unter denen das Ag sich in einer ähnlichen Weise mit dem Chlorid vereinigen kann wie das kolloidal gelöste Silber oder das feste Hydrosol. In dieser Beziehung sind für die Frage nach der Existenz der Subhaloide insbesondere die Untersuchungen von Heyer (a. a. O.) von Bedeutung, da dieser seine „Subhaloide“ fast durchweg durch Chlorierung etc. von ausgefälltem Silber herstellte. Die rein chemischen Versuche des genannten Autors erstreckten sich zunächst darauf, Subhaloide synthetisch darzustellen, wobei Heyer von Silber ausgeht, das er aus Silbernitrat mit Formaldehyd + Natriumkarbonat reduzierte. Als Oxydationsmittel bewährte sich am besten alkalische Hyperbromit-Lösung. Diese lieferte violette Zwischenprodukte, doch läßt Heyer es unentschieden, ob ein Subhaloid oder eine feste Lösung von Ag in AgBr vorliegt. Dieselbe Reserve befolgt Heyer bezüglich des aus dem Guntzschen Fluorür dargestellten Silberhaloids. Er erhält aus diesem ein „Silbersubchlorid“, aus welchem Salpetersäure zwar annähernd die Hälfte Silber herauszieht, welches aber trotzdem dunkel gefärbt bleibt. Heyer weist darauf hin, daß dieser Rest den einzigen Unterschied darstelle in dem Verhalten einerseits des Subchlorides, andererseits eines Gemenges von Ag und AgCl. Von weiteren Versuchen interessieren die Be-

[1]) Eder, Handbuch der Photographie, 2. Aufl., 6. Heft, 1895, S. 28; Zenker, Lehrb. der Photochromie, Braunschweig 1900, S. 49. Auch Wiener (Eders Jahrb. f. 1896, S. 66) macht ähnliche Angaben.

handlung von Ag, „Ag_2Cl" und AgCl mit abgestuften Chlorierungsmitteln. Weder konnte AgCl zu Ag_2Cl reduziert, noch Ag zu Ag_2Cl oxydiert werden. Aus elektrochemischen Messungen schließt endlich der Genannte, daß die freie Energie von $Ag + AgCl = Ag_2Cl$ von Null nicht wesentlich unterschieden ist. Da ferner die Totalenergie desselben Vorganges, wie das Guntz nachgewiesen hat, ebenfalls kaum von Null unterschieden sei, so findet Heyer, daß kein Grund vorhanden sei, die Existenz von Subchloriden anzunehmen entgegen allen früheren Behauptungen.

Für die Frage des latenten Bildes, resp. des Photohaloids ist besonders der Schlußsatz der Heyerschen Arbeit von Wichtigkeit: „Wohl aber muß man bemerken, daß dieses (das oben gesperrt Gedruckte) nicht gilt bezüglich eines kleinen Restes, der sich z. B. ergibt, wenn man das Guntzsche Chlorür mit HNO_3 oder $Fe_2(SO_4)_3$ behandelt. Die Substanz bleibt gefärbt und die Analyse ergibt annähernd die Zusammensetzung AgCl. Um diesen Rest zu oxydieren, hat man viel stärkere Oxydationsmittel nötig, wie das hervorgeht aus den Angaben Carey Leas über die Beständigkeit seines Photochlorids oder aus Luthers Versuchen, geschwärztes AgCl auszubleichen. Dieser Rest käme dann auch wohl beim latenten Bilde in Frage, und ob da nun feste Lösung anzunehmen ist, ob da vorhandenes Ag_2Cl erst bei Anwendung von noch schwächeren Oxydations-, resp. Trennungsmitteln nachzuweisen ist, das können erst exaktere und reichlichere Versuche als die vorliegenden entscheiden."

Alles in allem gibt also die Arbeit keinen Entscheid darüber, weder ob Silbersubhaloide wirklich als solche existieren, noch wie die Photohaloide konsti-

tuiert sind. Da die Untersuchung von Heyer auf Anregung Luthers hin ausgeführt wurde, so darf man wohl annehmen, daß ihr wichtiges Schlußergebnis auch nicht in Widerspruch zu den neueren Anschauungen dieses Forschers steht, der in seinen schönen Untersuchungen über umkehrbare photochemische Vorgänge[1]) bekanntlich der Subhaloidtheorie neue Stützen gegeben hatte. Auch Günther[2]) äußert sich über Luthers Versuche und bemerkt, daß manche Beobachtungen bei Anwendung der Lutherschen Ausbleichflüssigkeiten dafür sprechen, daß mit der wechselnden Zusammensetzung ein wechselndes Potential verbunden ist.

Carey Lea hat zur Stütze seiner Auffassung der Photohaloide als einer Verbindung von Subchlorid mit Normalsalz in einer Abhandlung[3]) „Über Verbindungen des Chlorsilbers mit anderen Metallchloriden" den Beweis erbracht, daß die Chloride des Eisens, des Kobalts, des Nickels, des Manganoxyds und des Goldes in geringen nicht stöchiometrischen Verhältnissen, also genau wie die Farbstoffe und sein „Silbersubchlorid" sich mit den Silberhaloiden verbinden. Am deutlichsten gestaltet sich die „Anfärbung" des Chlorsilbers mit Eisenchlorid. Besser als durch direkte Behandlung des ausgefällten Chlorsilbers gelingt diese Vereinigung in der von Lea geübten Form der gemeinsamen Ausfällung von Salzsäure + Eisenchlorid mit Silbernitrat. Meine Untersuchungen über Gerbung und Adsorptionsverbindungen der

[1]) Archiv für wissenschaftliche Photographie, Bd. II, S. 35.

[2]) a. a. O. S. 45. Vergl. auch die Besprechung dieses Themas von Hermann Weiß, Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 54, S. 312 u. f.

[3]) Photogr. Korresp. 1887, S. 504.

Gelatine[1]), welche ergeben haben, daß die Adsorption der verschiedenen anorganischen Gerbemittel auf einer Vereinigung der Gelatine mit den durch Hydrolyse der Lösung der betreffenden Salze entstehenden Hydrosolen der Oxyde beruht, legten mir die Vermutung nahe, daß auch bei der Adsorption der von Lea verwendeten Metallsalze das Anion derselben nebensächlich sein und es vor allem auf eine Neigung der betr. Salze zur Dissoziation ankommen würde. Versuche mit Eisenchlorid und andererseits mit Eisenalaun, der sich ganz gleichartig in bezug auf die Vereinigung mit dem Chlorsilber verhält, sprechen durchaus für die Richtigkeit meiner Annahme. In relativ konzentrierten und sauren Lösungen tritt nur eine geringe „Anfärbung" des Chlorsilbers mit den Eisensalzen ein, der höchste Grad der Vereinigung wird erreicht, wenn man nicht — wie Lea — Salzsäure, sondern Chlornatrium verwendet und die Fällung in verdünnten Lösungen vornimmt, die man vorher so lange erwärmt, bis das Auftreten der intensiveren Farbe und leichte Opaleszenz der Eisenlösung den Eintritt der Hydrolyse anzeigt. Sowohl Eisenchlorid wie Eisenalaun liefern dann hellbraun gefärbtes Chlorsilber, welches sich durch Waschen mit Wasser und mit verdünnten Säuren von dem adsorbierten Eisensalz nicht befreien läßt. Auch die anderen Salze, mit welchen Lea gefärbte Chlorsilberverbindungen erzielte, werden wahrscheinlich bei ihrer Neigung zur hydrolytischen Dissoziation als Oxydhydrosole aufgenommen oder wenigstens bei längerem Waschen in solche hydrolytisch gespalten werden, wie man wohl in Analogie zu dem Verhalten gegen-

[1]) Zeitschr. f. Chemie u. Industrie der Kolloide, Bd. I, Juniheft 1907.

über der Gelatine annehmen darf. Daß speziell die adsorbierten Chloride, „welche leicht ein Äquivalent Chlor abgeben" (Lea), eine große Wirkung auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers ausüben, steht mit meiner Annahme, daß die Hydrolyse der betreffenden Salze eine Hauptrolle spielt, nicht in Widerspruch, denn auch in dem Oxydhydrosol bleiben ja stets Cl-Jonen als „Solbildner" (Jordis; vergl. meine zitierte Abhandlung) zurück.

Eine wertvolle Stütze für die von mir begründete Auffassung der Photohaloide als Adsorptionsverbindungen von Halogensilber mit Silber fand ich noch in der Tatsache, daß Chlor- und Bromsilber auch von kolloidalem Gold stark „angefärbt" werden[1], und daß auch das Gold in diesen Adsorptionsverbindungen seine normale Löslichkeit in Königswasser verliert. Das kolloidale Gold zu diesen Versuchen stellte ich durch Reduktion von Goldchlorid mit Dextrin und Natronlauge her, wobei ein schönes rubinrotes Hydrosol entstand. Zu den Hydrosolen von Chlorsilber und Bromsilber[2] (aus je 1 g $AgNO_3$) wurde 100 ccm der 0,1 % igen kolloidalen Goldlösung zugesetzt. — Besonders das Chlorsilberhydrosol wird hierdurch prachtvoll rot (mit einem bläulichen Schimmer in reflektiertem Lichte) gefärbt. Die Hydrosolgemische wurden darauf mit Schwefelsäure heiß gefällt und gewaschen; die Niederschläge zeigen als-

[1]) Versuche, Halogensilber durch Einimpfung von Keimen von Gold, Platin, Rhodium und Iridium entwicklungsfähig zu machen, hat auch Weiß (Zeitsch. f. physikal. Chemie, Bd. 54, 1906, S. 328) beschrieben, doch bewegen sich diese Untersuchungen wesentlich in derselben Richtung wie die mehrfach angestellten Versuche der Einimpfung von Silberkeimen.

[2]) Diese Versuche wurden bei orangegelbem Lichte angestellt.

dann eine graublaue Farbe. Zur Prüfung auf wirklich eingetretene Anfärbung mußte wie bei den analogen Silberverbindungen ein Lösungsmittel gesucht werden, welches das nur beigemengte Gold löste und eventuell die Adsorptionsverbindungen intakt ließ. Königswasser in der gewöhnlichen Konzentration ließ sich nicht verwenden, da die konzentrierte Salzsäure in diesem Gemische sofort das Halogensilber löste. Mit verdünntem Königswasser (3 Vol. konz. HCl + 1 Vol. konz. HNO_3 + 6 Vol. H_2O) gelang die Reaktion jedoch glänzend. Zum Vergleich für sich allein aus der kolloidalen Goldlösung durch Schwefelsäure ausgefälltes Gold löste sich bei 70—80° glatt in dem verdünnten Königswasser, während die Adsorptionsverbindungen nur einen Teil des Goldes verloren, wobei die blaugraue Farbe in eine graugrüne überging, die besonders bei Chlorsilber sehr intensiv war und auch bei längerem Kochen mit Königswasser nicht verloren ging.

Die Ansicht Carey Leas, daß die Vereinigung der Silberhalogenide gerade mit Chloriden ein Beweis dafür sei, daß auch die „Photohaloide“ feste Verbindungen der „Subhaloide“ mit den Normalhaloiden seien, ist also hinfällig. Vielmehr liefert die so außerordentliche Widerstandsfähigkeit der Adsorptionsverbindungen der Silberhalogenide mit kolloidalem Silber wie auch mit kolloidalem Gold die beste Stütze für die in Kap. II auf Grund meiner Befunde bei Emulsionen entwickelte Anschauung, daß die Photohaloide und das latente photographische Bild aus einer festen Adsorptionsverbindung von Silber mit Halogensilber bestehen.

Namen-Verzeichnis.

Druck von Gebauer-Schwetschke Druckerei und Verlag m. b. H., Halle a. S.





GETTY RESEARCH INSTITUTE
3 3125 01147 3788

